

# **Kinetik von Verzweigungsreaktionen in der VDF/HFP Copolymerisation**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Benjamin Hosemann**

aus Göttingen

Genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 27.04.2017

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann
Hauptberichterstatlerin:	Prof. Dr. Sabine Beuermann
Mitberichterstatler:	Prof. Dr. Markus Busch

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

## **Danksagung**

Ich möchte Prof. Dr. Sabine Beuermann für die Möglichkeit danken, meine Doktorarbeit in Ihrer Arbeitsgruppe anzufertigen. Besonders für die wissenschaftlichen Diskussionen, die Möglichkeit in Industrieprojekten mitarbeiten zu können, die Möglichkeit, Ergebnisse auf internationalen Konferenzen vorstellen zu können, und die schöne Zeit in der Arbeitsgruppe möchte ich mich bedanken.

Ich danke Prof. Dr. Markus Busch für die Übernahme des Koreferats.

Bei Dr. Marco Drache möchte ich mich für die vielfältige Unterstützung bei Problemen aller Art und die vielen Stunden des gemeinsamen Programmierens bedanken.

Bei den Mitarbeitern der 3M / Dyneon GmbH möchte ich mich für die finanzielle, stoffliche und wissenschaftliche Unterstützung bedanken, besonders die spannenden und ergiebigen Diskussionen mit Dr. Harald Kaspar bei den Projekttreffen haben immer neue Impulse geben können.

Ich möchte allen Kollegen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppen in Potsdam und Clausthal danken, speziell Rebekka Siegmann für die begeisternde Einarbeitung in die Hochdruckthematik, Aleksandra und Radovan fürs Verbreiten der freundlichen und produktiven Stimmung und Sascha Prenzel für wertvolle GPC-Tipps. Auf Clausthaler Seite danke ich Werner Mootz für die schnelle Reparatur von Hochdruckbauteilen, Werner Bischof für den Chemikalienüberblick, Ulrike Köcher fürs Destillieren und Martina Heinz für unseren gegenseitigen GPC-support. Christian, Xin, Kathrin, Florian und Felix, sowie Yiyang und Xi danke ich für die vielen produktiven Gespräche und das schöne Miteinander.

Der ganz besondere Dank gilt meiner Familie fürs in-allem-Lebenslagen-dasein, alles Freunden und Wegbegleitern aus Göttingen, Potsdam, Berlin und Clausthal.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	Zusammenfassung	4
<b>2</b>	Zielstellung	6
<b>3</b>	Einleitung	7
3.1	Fluorpolymere	7
3.2	Kurz- und Langkettenverzweigungen	8
3.3	Polymerisation in überkritischem CO <sub>2</sub>	8
3.4	Simulation von Polymerisationsreaktionen	10
3.5	Random Walk Simulationen	12
<b>4</b>	Theoretische Grundlagen	12
4.1	Freie radikalische Polymerisation	12
4.1.1	Grundlegende Reaktionen	12
4.1.2	Copolymerisationen	13
4.1.3	Backbitung und Transfer zum Polymer	14
4.1.4	Kettenregler	16
4.2	Dosierung der Komponenten in der Reaktionsmischung	17
4.3	Bestimmung von Molekülgeometrien mittels MALLS/GPC	19
4.3.1	Gelpermeationschromatographie	19
4.3.2	Theorie des Multi Angle Laser Light Scattering (statische Lichtstreuung)	22
4.3.3	Bestimmung von Langkettenverzweigungsdichten aus experimentellen Daten	26
4.3.4	Berechnung von Gyrationenradien auf der Basis von intrinsischer Viskosität	28
4.4	Kinetische Monte Carlo Simulationen	29
4.4.1	Der kinetische Monte Carlo Algorithmus	29
4.4.2	Anwendung auf Polymerisationsreaktionen	31
4.4.3	Berechnung von Molmassenverteilungen aus diskreten Molekülen	31
4.5	Random Walk Simulationen	40
4.6	Parameteranpassung	42
<b>5</b>	Experimentelle Grundlagen	46
5.1	Verwendete Geräte und Verfahrensweisen	46

5.1.1	Hochdruckapparatur	46
5.1.2	Optische Hochdruckzelle	47
5.1.3	GPC Anlage	49
5.1.4	GPC Probenpräparation	49
5.1.5	FT-IR Spektrometer und Spektrenauswertung	50
5.2	Verwendete Chemikalien	51
5.3	Verwendete Computerressourcen	51
<b>6</b>	<b>Softwarekonzepte</b>	<b>52</b>
6.1	Kinetische Monte Carlo Simulationen mit mcPolymer	52
6.1.1	Handhabung von polymeren Objekten	55
6.1.2	Darstellung von Polymerarchitektur	56
6.1.3	Intermolekularer Transfer zum Polymer und das Konzept der Transferspezies	59
6.1.4	Vernetzung und Macromonomere	64
6.1.5	Temperaturprofile	66
6.1.6	Analysen und Filter	66
6.2	Vergleich mit dem kommerziellen Softwarepaket PREDICI	67
6.3	Random Walk Simulator	68
6.4	Parametrisierung des Random Walk	75
6.5	Anpassung der kinetischen Parameter	76
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>79</b>
7.1	Berechnung von Konzentrationen gasförmiger Komponenten	79
7.1	Übersicht der durchgeführten Experimente	82
7.2	Optimierung des GPC-MALLS-Aufbaus	84
7.2.1	Variation des Flussmittels	87
7.2.2	Optimierung der Empfindlichkeit	89
7.2.3	Fehlerbetrachtung	95
7.2.4	Ergebnis und Schlussfolgerung	96
7.3	Messergebnisse aus der GPC-MALLS-Analyse	97
7.4	Kinetische Simulationen	102
7.4.1	Kinetisches Modell und Koeffizienten	102
7.4.2	Experimentelle Vergleichsdaten	104
7.4.3	PREDICI	104
7.4.4	mcPolymer	105

7.5	Parametrisierung des Random Walk Modells	107
7.5.1	Ergebnisse der Parametrisierung	110
7.6	Parameterschätzung der kinetischen Koeffizienten	114
7.6.1	Parameteranpassung	114
7.6.2	Parameterschätzung anhand von Umsatz/Zeit-Daten	114
7.6.1	Makromolekulare Simulationen	124
<b>8</b>	Fazit	132
8.1	Experimentelle Datengrundlage	132
8.2	MALLS-Analytik	132
8.3	mcPolymer	132
8.4	Random Walk	133
8.5	Parameterfit und Modell	134
<b>9</b>	Verzeichnisse	135
9.1	Quellenverzeichnis	135
9.2	Abkürzungsverzeichnis	138
9.3	Liste von wissenschaftlichen Publikationen und Vorträgen	140
<b>10</b>	Anhänge	142
10.1	Kinetisches Schema	142
10.2	Best-Of-Liste der getesteten Parametersätze aus Umsatz/Zeit-Betrachtungen	149
10.3	Macros für die FT-IR Software „OPUS“ von Bruker	151
10.3.1	Abwechselndes Messen mit zwei Experimentvorlagen	151
10.3.2	Auslesen des Druckabnehmers	152
10.3.3	Integration von 1 bis 7 Peaks über viele Dateien	152

# 1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Copolymerisation von Vinylidenfluorid (VDF) mit Hexafluorpropen (HFP) mit Hinblick auf Verzweigungsreaktionen untersucht. Dazu wurden Polymerisationsexperimente in homogener Phase mit überkritischem Kohlenstoffdioxid (scCO<sub>2</sub>) als Lösungsmittel unter Variation der Bedingungen durchgeführt. Die erzeugten Polymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie - Multi Angle Laser Light Scattering (GPC-MALLS) hinsichtlich Molmassenverteilung und Konformation untersucht. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse wurde ein kinetisches Modell entwickelt und mit passenden Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten untersetzt. Im Fokus standen hier die Reaktionen „intermolekularer Transfer zum Polymer“, genauer „intermolekularer Transfer zu funktionalen Monomereinheiten im Polymer“ und „intermolekularer Transfer zu VDF-Einheiten im Polymer“, sowie der intramolekulare Transfer zum Polymer (Backbiting).

Zum gezielten Vergrößern der Langkettenverzweigungsdichte wurde 1-Brom-2,2-difluorethylen (BDFE) als funktionales Monomer verwendet. In den durchgeführten Experimenten wurden die Bedingungen variiert (Temperatur: 60-100°C, BDFE-Konzentration: 0-0.2 mol·L<sup>-1</sup>), um unterschiedliche Langkettenverzweigungsdichten zu erzeugen. Während der Reaktionen wurden die Konzentrationen der Monomere mittels in-line Fourier-Transformations-nahes Infrarot(FT-NIR)-Spektroskopie verfolgt. Um die Proben umfassend zu charakterisieren, wurde eine Methode zur GPC-MALLS-Analytik entwickelt und optimiert. Als Lösungsmittel wurde N,N-Dimethylacetamid (DMAc) mit 1 g·L<sup>-1</sup> Lithiumbromid verwendet. Die besten Analysebedingungen für (potentiell verzweigtes) Poly(VDF-co-HFP) wurden bei einer Flussrate von 0.65 mL·min<sup>-1</sup> und einer Säulentemperatur von 35°C gefunden. Somit konnten die Proben hinsichtlich Molmassenverteilungen und Gyrationradien  $r_g$  untersucht werden, woraus Langkettenverzweigungsdichten abgeleitet wurden. Das Brechungsindexinkrement  $dn/dc$  beträgt 0.05 für die verwendete Copolymerzusammensetzung von  $F_{\text{HFP}} = 0.3$ .

Zur Simulation der Polymerisation wurde der kinetische Monte Carlo (kMC) Simulator „mcPolymer“ verwendet und hinsichtlich der Problemstellungen dieser Arbeit weiterentwickelt, sodass die Transferreaktionen simuliert werden können. Neben der eigentlichen Implementierung von neuen Reaktionsmustern wurde das Laufzeitverhalten untersucht und optimiert. Um die entstehenden Verzweigungen abzubilden,

wurde auch die Handhabung von verzweigten und vernetzten Molekülstrukturen implementiert. Aus den generierten Ensembles von Polymermolekülen lassen sich Molmassenverteilungen (MMVs) generieren, für diesen Schritt erwies sich die Ableitung der über die Molmasse aufsummierten Massen als optimaler Rechenweg. Die formale Anzahl an Verzweigungen liegt für jedes einzelne der generierten Moleküle vor. Statt diese Größe direkt mit der mittels GPC-MALS Analytik bestimmten Anzahl von Langkettenverzweigungen zu vergleichen, wurde ein Random Walk entwickelt und mit Parametern untersetzt, sodass aus den Daten einzelner Moleküle Gyrationradien berechnet werden können. Wird dies für ausreichend viele Moleküldaten wiederholt, lässt sich der gemessene Verlauf von  $r_g$  mit der Molmasse direkt mit dem Messergebnis aus der GPC vergleichen.

Damit konnte während der Parameteranpassung auf drei Messgrößen zurückgegriffen werden: Das Umsatz/Zeit-Verhalten aus der in-line FT-NIR-Spektroskopie, sowie Molmassenverteilungen und Gyrationradienkonformationsplots aus der GPC-MALLS-Analytik. Die Parameteranpassung erfolgte in zwei Schritten über den stochastischen Metropolis-Hastings-Algorithmus. Um den Prozess der Parameteranpassung zu beschleunigen, wurde zunächst das Reaktionsschema mit niedermolekularen Reaktanten nachgestellt, was zwar nur Ergebnisse in Form von Umsatz-Zeit-Daten liefert, das aber wesentlich schneller und mit sehr wenig Bedarf an Arbeitsspeicher. Damit war eine starke Einschränkung möglicher Bereiche der verschiedenen Parameter möglich sodass in einem zweiten Schritt makromolekulare kMC-Simulationen genutzt werden konnten, um aus dem – mit Hinblick auf die Umsatz-Zeit-Daten vorgefilterten – Datensatz diejenigen Experimente zu identifizieren, die auch eine gute Übereinstimmung hinsichtlich Molmassenverteilungen und Gyrationradien aufweisen.

Die Parameter wurden teilweise temperaturabhängig angepasst, sodass für 7 Reaktionen insgesamt 11 Parameter angepasst wurden.

## 2 Zielstellung

Ziel der Arbeit ist es, ein komplettes kinetisches Modell der Copolymerisation von VDF, HFP und BDFE aufzustellen, experimentell zu validieren und mit kinetischen Koeffizienten zu versehen, wobei die an der Entstehung von Lang- und Kurzkettenverzweigungen beteiligten Reaktionen im Fokus stehen.

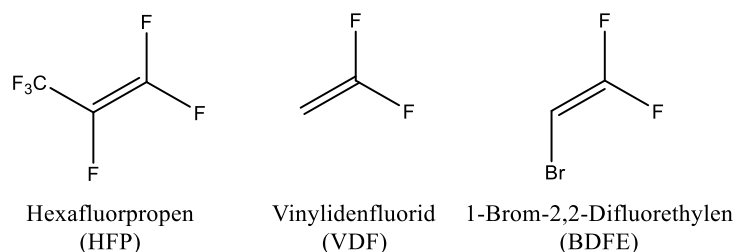


Abbildung 1: Die verwendeten Monomere

Mit Ausnahme der von R. Siegmann<sup>[1]</sup> ermittelten druck- und temperaturabhängigen Koeffizienten für die Homopolymerisation von VDF sowie die Copolymerisation von VDF und HFP sind keine individuellen kinetischen Koeffizienten bekannt. In dieser Arbeit sollen die Koeffizienten für den inter- und intramolekularen Transfer zum Polymer, sowie für die Terminierungsreaktionen untersucht werden und in ein kinetisches Modell integriert werden, welches alle relevanten Reaktionen möglichst gut beschreibt. Zur Validierung des Modells und der kinetischen Koeffizienten galt es, Experimente bei unterschiedlichen Bedingungen durchzuführen, die hergestellten Proben zu analysieren und die gewonnenen Daten mit Simulationen des Modells abzugleichen. Die Polymerisationen von VDF, HFP und BDFE sollte in überkritischem  $\text{CO}_2$  durchgeführt werden. Damit ist eine weitestgehend homogene Reaktionsführung möglich und weitere Transferreaktionen zum Lösungsmittel müssen nicht berücksichtigt werden, da  $\text{CO}_2$  bei den gewählten Bedingungen inert ist. Des Weiteren beziehen sich die bereits bekannten kinetischen Koeffizienten auch auf Experimente in überkritischem  $\text{CO}_2$ .

Während der Experimente sollte der Umsatz in-line mittels NIR Spektroskopie (Nahinfrarotspektroskopie) und MIR Spektroskopie (Infrarotspektroskopie im mittleren Infrarot) verfolgt werden. Die hergestellten Polymere werden anschließend mittels GPC charakterisiert. Zu diesem Zweck sollte ein GPC-MALLS-Analysesystem aufgebaut, auf geeignete Messparameter untersucht und optimiert werden. Mit Hilfe von

GPC-MALLS können Molmassenverteilungen der Proben bestimmt, sowie die Konformation untersucht und darüber Rückschluss auf den Verzweigungsgrad gewonnen werden. Um möglichst viele experimentelle Größen mit der Simulation abbilden zu können, werden die Simulationen mit dem kinetischen Monte Carlo Algorithmus (kMC) umgesetzt. Die Simulationssoftware „mcPolymer“ musste zu diesem Zweck weiterentwickelt werden, sodass neben den Molmassenverteilungen und Umsatz/Zeit-Daten auch Details wie Verzweigungsstruktur und Komposition einzelner Moleküle dargestellt werden können. Zum Abgleich der Konformationsdaten aus der GPC-MALLS-Messung werden die in der kMC-Simulation generierten Molekülinformationen mittels einer Random Walk Simulation auf ihren Gyrationradius hin untersucht. Wird der Gyrationradius vieler einzelnen Moleküle unterschiedlicher Molmasse untersucht, ergibt sich ein Konformationsplot wie aus der GPC-MALLS-Messung. Zu diesem Zweck soll eine Random Walk Simulationssoftware neu entwickelt werden.

Viele kinetische Parameter sind entweder bekannt oder können in guter Näherung geschätzt werden, andere lassen sich über eine Anpassung anhand experimenteller Daten bestimmen. Auf Basis dieser Datengrundlage soll eine Parameteranpassung durchgeführt werden, um die fehlenden kinetischen Koeffizienten zu bestimmen.

## **3 Einleitung**

### **3.1 Fluorpolymere**

Fluorpolymere finden heute in der Technik einen weiten Einsatzbereich von Massenprodukten wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) zur elektrischen Isolierung von Kabeln über Polytetrafluorethylen (PTFE) als Antihaftbeschichtung in Pfannen bis zu vernetztem Poly(Vinylidenfluorid-*co*-Hexafluorpropen) in treibstoffbeständigen Dichtungen oder als Membran in Batterien<sup>[2]</sup>. Die gewünschten Eigenschaften der Polymere sind dabei: geringe Oberflächenenergie und chemische Beständigkeit bei guten mechanischen Eigenschaften. Das Homopolymer PVDF weist in seiner kristallinen  $\beta$ -Phase pyroelektrische und ferroelektrische Eigenschaften auf, sodass es als Material für Sensoren<sup>[3]</sup> und Aktoren eingesetzt wird. Sogar Anwendungen zum „Ernten“ von überflüssiger kinetischer<sup>[4]</sup> oder thermischer Energie<sup>[5]</sup> werden diskutiert.

Propagationsreaktionen von Vinylidenfluorid (VDF) und insbesondere Tetrafluorethylen (TFE) sind stark exotherm, daher werden in industriellen Prozessen Suspensions- oder Emulsionspolymerisationen durchgeführt<sup>[6]</sup>. Damit ist eine effiziente Abfuhr der Reaktionswärme möglich bei gleichzeitig ökonomisch sinnvollen Reaktordimensionen und sicherem Betrieb.

### 3.2 Kurz- und Langkettenverzweigungen

Innerhalb der letzten beiden Jahrzehnte ist die Kontrolle der Mikrostruktur von Polymeren zu einem wichtigen Forschungsfeld geworden. Der Begriff Mikrostruktur ist weit gefasst und wird verwendet für Monomersequenzen in Copolymeren<sup>[7]</sup>, Regioselektivität beim Monomeranlagerungsschritt<sup>[8]</sup>, Ausbildung von Defektstrukturen<sup>[9]</sup> und eben der Verzweigungsstruktur<sup>[10–15]</sup> von Polymeren. Bei radikalischen Polymerisationen können Verzweigungen durch inter- und intramolekularen Transfer zum Polymer entstehen, wobei beide Reaktionen *mid chain radicals* (MCR) bilden, welche durch stärkere Stabilisierung weniger reaktiv sind als wachsenden Ketten mit primären Radikalfunktionen<sup>[16–19]</sup>. Eine genauere Ausführung ist in Abschnitt 4.1.3 gegeben.

Im verwendeten System stellt der Transfer zum Polymer mit folgender Propagation oder Terminierung die einzige Quelle für LCBs dar. Weitere Quellen können in anderen Systemen terminale Makromonomere sein, welche in wachsende Ketten einpolymerisiert werden. Als Quelle solcher Makromonomere kommen Terminierung über Disproportionierung,  $\beta$ -scission-Reaktionen von MCRs und die Produkte vom Transfer zum Monomer in Frage. Alle drei Reaktionen kommen im betrachteten System nicht vor.

### 3.3 Polymerisation in überkritischem CO<sub>2</sub>

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden in überkritischem Kohlenstoffdioxid (scCO<sub>2</sub>) durchgeführt. Überkritisches CO<sub>2</sub> wird industriell als Lösungsmittel für einige Synthesen<sup>[20]</sup> sowie für die Extraktion von Naturstoffen<sup>[21]</sup> verwendet, beispielsweise Entkoffeinierung von Kaffee oder bei der Hopfenaromaextraktion. Aus dem in Abbildung 2 gezeigten Phasendiagramm wird ersichtlich, dass der kritische Zustand schon oberhalb von 31.1°C und 73.8 bar erreicht ist. Diese Bedingungen sind in Technik und Labor gut zugänglich.



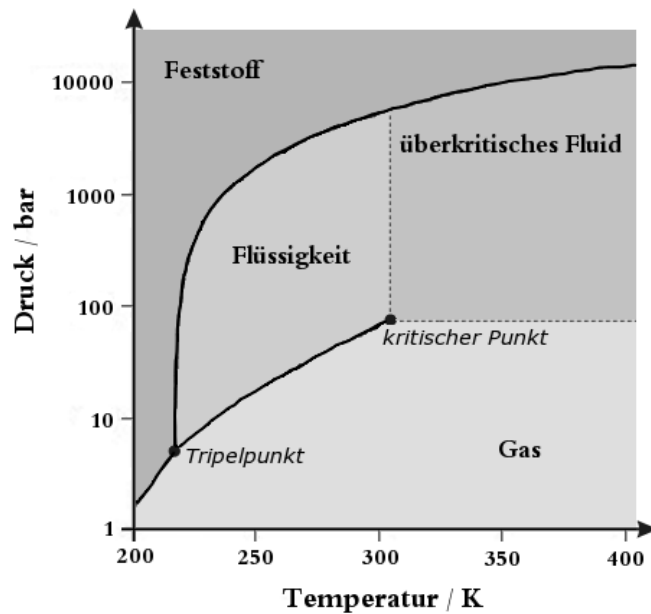


Abbildung 2: Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid<sup>[22]</sup>

Ein wesentlicher Vorteil beim Einsatz von CO<sub>2</sub> ist im Vergleich zu den meisten anderen Lösungsmitteln die einfache Abtrennung von Produkten durch Druckverminderung.

Kohlenstoffdioxid ist nicht für alle Polymerisationen ein günstiges Reaktionsmedium, da die Löslichkeit vieler Polymere in CO<sub>2</sub> nicht gut ist. Besonders fluorierte amorphe Polymere weisen allerdings eine vergleichsweise gute Löslichkeit auf, was von DeSimone et al.<sup>[23–25]</sup> sowie von Rindfleisch et al.<sup>[26]</sup> untersucht wurde.

Industriell wurde die Anwendung von CO<sub>2</sub> als Reaktionsmedium für die Herstellung von Fluorpolymeren von DuPont umgesetzt, im Jahr 2000 ging eine Pilotanlage zur Herstellung von PTFE mit einer Kapazität von 1100 Tonnen pro Jahr in Betrieb<sup>[27]</sup>.

Für die vorliegende Arbeit bietet CO<sub>2</sub> als Reaktionsmedium den Vorteil, dass in homogener Phase bei geringer Viskosität gearbeitet werden kann. Stofftransportprozesse, wie sie beispielsweise in Emulsion zu berücksichtigen sind, sind somit zweitrangig. Die erzeugten Polymere sind abhängig von der Komposition unterschiedlich gut in CO<sub>2</sub> löslich, wobei die Löslichkeit mit steigendem HFP-Anteil steigt<sup>[28,29]</sup>. Auch mit steigendem Druck verbessert sich die Löslichkeit der gebildeten Polymere, in den Experimenten wurde daher ein Ausgangsdruck von 1500 bar gewählt. Die gebildeten Polymere befinden sich in einer Mischung aus CO<sub>2</sub> und Monomeren, letztere tragen auch zur Löslichkeit bei, werden aber im Lauf der Reaktion verbraucht, daher

kann es im Laufe der Reaktion zu einem Ausfallen von Polymer kommen, was sich in den IR-Spektren an einer plötzlichen Verschiebung der Basislinie zeigt.

Mit der Zeit ändern sich die Konzentrationen aller Monomere und die des Polymers. Daher ist nicht garantiert, dass die Mischung zu jedem Zeitpunkt überkritisch ist.

### **3.4 Simulation von Polymerisationsreaktionen**

Die Simulation von Polymerisationsprozessen hat eine große Bedeutung für die Produktoptimierung. Sind die kinetischen Koeffizienten aller Elementarreaktionen in einer Polymerisation bekannt, lassen sich Experimente zur Produktoptimierung aus dem Labor in den Computer verlegen, wobei Geld und Energie eingespart werden können. Es haben sich mehrere Verfahren für die Simulation verbreitet.

In den Jahren 1953 und 1954 haben Bamford und Tompa die Methode der Momente auf Polymerisationsreaktionen angewendet<sup>[30,31]</sup>. Diese deterministische Methode erlaubt Simulationen mit geringem Rechenaufwand, allerdings steigt der Aufwand für das Aufstellen der Gleichungen stark mit dem gewünschten Detailgrad an. Nichtsdestotrotz wurden neben freier radikalischer Homopolymerisation auch erfolgreich Copolymerisationen<sup>[32]</sup>, kontrollierte radikalische Polymerisationen und sogar Systeme mit Verzweigungen<sup>[33,34]</sup> und Vernetzung<sup>[35,36]</sup> berechnet. Die aufgestellten Gleichungssysteme werden numerisch mittels eines Näherungsverfahrens mit automatischer Schrittweitensteuerung gelöst.

Das gleiche Prinzip verwendet die kommerzielle Software PREDICI<sup>[37]</sup>, zusätzlich zu den Momenten ist es hier möglich, komplette Molmassenverteilungen zu berechnen.

Diese Software ist im industriellen und universitären Umfeld verbreitet, ist im Gegensatz zur Methode der Momente leicht zu bedienen und im Gegensatz zu kinetischen Monte Carlo-Simulationen (kMC) in den meisten Fällen wenig rechenintensiv bzw. schnell. Besonders bei kontrolliert radikalischen (Co)Polymerisationen eignet sich PREDICI gut, RAFT-Systeme lassen sich eingeschränkt verwirklichen<sup>[38]</sup>. Ebenfalls ist die Berücksichtigung von Stoffströmen in verschiedenen Reaktortypen integriert<sup>[39,40]</sup>. Prinzipiell lassen sich mit PREDICI auch Verzweigungen durch inter-<sup>[41]</sup> und intramolekularen<sup>[16,42]</sup> Transfer zum Polymer und Makroradikale darstellen. In der neuesten Version ist ein Monte Carlo Sampler enthalten, der Polymermoleküle

mit entsprechender Zusammensetzung und Verzweigungsstrukturen aufbauen kann. Die Grundlage dazu sind die Ergebnisse aus dem Differenzialgleichungslöser.

Im Gegensatz zur Methode der Momente und PREDICI gibt es rein stochastische Ansätze zur Lösung der Gleichungssysteme.

Im Jahr 1973 hat Gillespie einen Algorithmus für kinetische Simulationen auf Monte Carlo (kMC) Basis veröffentlicht<sup>[43]</sup>, der erste Einsatz dieses Algorithmus für die Simulation von Polymerisationen inklusive Aufbau von Makromolekülen erfolgte 1997 von Platkowski et. al.<sup>[44]</sup>. Mit rasant wachsenden Computerleistungen folgten immer komplexere Umsetzungen, die immer mehr Informationen gewinnen können<sup>[45]</sup>. Beispiele sind die Copolymerzusammensetzung in Abhängigkeit der Molmasse<sup>[46,47]</sup> oder ganze Monomersequenzen<sup>[8,48]</sup>, Vernetzungsreaktionen<sup>[49–51]</sup> und Langkettenverzweigungsbildung durch Transfer zum Polymer<sup>[12,52,53]</sup> oder Makromonomere<sup>[54]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die kinetischen Modelle anfangs mit der Software PREDICI umgesetzt. Weil die Anzahl von Langkettenverzweigungen untersucht werden sollte, wurden im Modell mehrere polymere Spezies mit unterschiedlicher Anzahl von LCBs verwendet. Dabei zeigte sich für weite Bereiche der gewählten Koeffizienten der Transfer-zum-Polymer-Reaktion eine sehr langsame Simulationsgeschwindigkeit, und bei vielen Parameterkombinationen war ein Abstürzen des Programms die Folge.

Im System, welches in der vorliegenden Arbeit bearbeitet wurde, ist das Monomer BDFE in geringen Konzentrationen in der Monomermischung sowie im Polymer enthalten und bewirkt pro eingebauter Monomereinheit viel intermolekularen Transfer zum Polymer. VDF wird andererseits in großen Mengen eingebaut, bewirkt pro eingebauter Monomereinheit aber deutlich weniger intermolekularen Transfer zum Polymer. Dieser Umstand muss für die Kinetik berücksichtigt werden: Die Anzahl von Transfer-zum-Polymer-Ereignissen pro Zeiteinheit ist eine Funktion der Konzentration von transferfähigem Monomer im Polymer. Auch die Auswahl eines konkreten Polymermoleküls in der Transferreaktion sollte berücksichtigt werden: Polymermoleküle mit viel Übertragereinheiten müssen eine bessere Chance bei der Auswahl bekommen als solche mit wenigen oder keinen Übertragereinheiten.

Um diesen Umstand besser zu berücksichtigen, wurde in dieser Arbeit der kinetische Monte Carlo Algorithmus verwendet. Damit ist die Berücksichtigung von unter-

schiedlich reaktiven Monomereinheiten in individuellen Polymermolekülen möglich. Grundlage für die kMC-Simulationen bildete der Simulator mcPolymer<sup>[53,55]</sup>, der ab 2008 von Drache und Drache<sup>[55]</sup> entwickelt wurde.

### **3.5 Random Walk Simulationen**

Die mathematische Methode des Random Walks lässt sich unter anderem zur Berechnung des Gyrationsradius eines Moleküls in Abhängigkeit von Kettenlänge, Zusammensetzung und Anzahl von Verzweigungen nutzen. Abbilder von Molekülen werden durch wiederholte zufällige Anlagerung von Segmenten aufgebaut. Diese Anlagerung kann in 1, 2 oder 3 Dimensionen erfolgen und dabei auf definierten Gittern (z.B. quadratisch, hexagonal, kubisch) oder frei im Raum stattfinden. Je nach gewählter Methode kann auch das ausgeschlossene Volumen der bereits aufgebauten Elemente berücksichtigt werden (englisch: SAW: self avoiding walk). In Vorlesungen der Polymerphysik wird oft das Bild eines Betrunkenen auf dem Weg von der Kneipe nach Hause verwendet: Wird jeder Schritt mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach vorne, hinten, rechts oder links gemacht und die benötigten Schritte über mehrere Abende gemittelt, konvergiert diese Anzahl. In Anlehnung an den schon vorhandenen Simulator für kinetisches Monte Carlo, mcPolymer, wurde der Random Walk Simulator mcDrunk genannt.

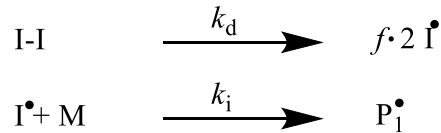
## **4 Theoretische Grundlagen**

### **4.1 Freie radikalische Polymerisation**

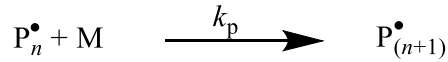
Im kinetischen Modell werden die häufigsten und damit wichtigsten Reaktionen abgebildet, sodass untersuchte Größen hinreichend beschrieben werden können. Typische untersuchte Größen sind Umsatz/Zeit-Verhalten, Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmasse, Molmassenverteilung, Häufigkeit von Defektstrukturen und Verzweigungen.

#### **4.1.1 Grundlegende Reaktionen**

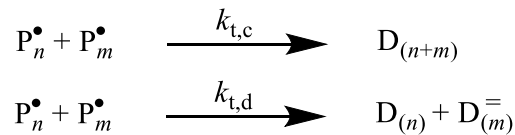
Die wichtigen Reaktionen sind Initiierung, Propagation, Terminierung und Transfer. Zur Initiierung zählen der Initiatorzerfall und die Monomeranlagerung an ein gebildetes Primärradikal.



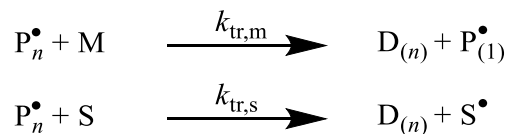
Bei der Propagation wird Monomer (M) an wachsende Ketten angelagert.



Wachsende Ketten können über Terminierungsreaktionen in totes Polymer überführt werden, was entweder als Kombination zweier Ketten oder als Disproportionierung abläuft. Bei der Disproportionierung wird ein Wasserstoffatom von einer wachsenden Kette auf eine andere übertragen, so dass eine gesättigte ( $\text{D}_{(n)}$ ) - und eine ungesättigte ( $\text{D}_{(m)}^\equiv$ ) tote Kette entsteht.

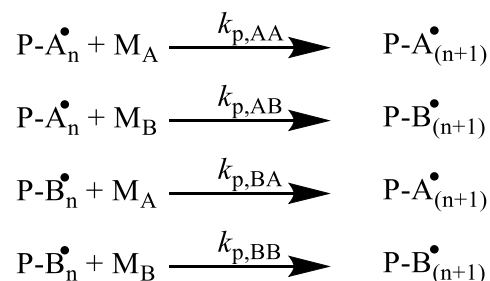


Häufig müssen Transfer zum Monomer (M) und Transfer zum Lösungsmittel (S) berücksichtigt werden.



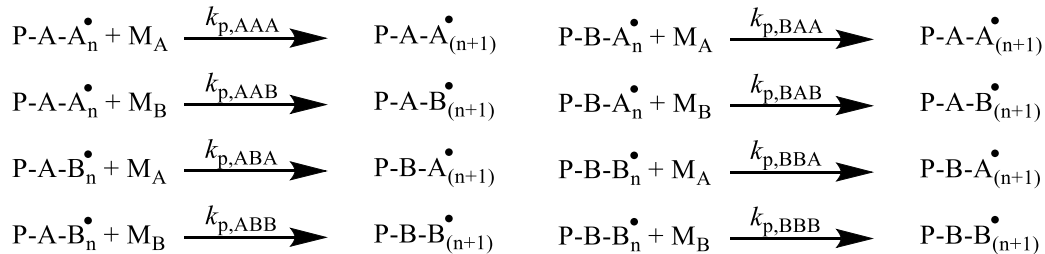
#### 4.1.2 Copolymerisationen

Werden zwei oder mehr Monomere unterschiedlicher Reaktivität verwendet, muss dieser Unterschied in Form von unterschiedlichen Reaktivitäten der wachsenden Kettenenden berücksichtigt werden. Das kann geschehen, indem die jeweils letzte Monomereinheit einer wachsenden Kette berücksichtigt wird (Terminalmodell).



Oftmals lässt sich mit dem Terminalmodell gut die Komposition des Polymerproduktes vorhersagen, nicht aber die Reaktionsgeschwindigkeit, wie von Fukuda, Ma et al.

für *p*-Chlorostyrol/Methylacrylat erstmals gezeigt werden konnte<sup>[56,57]</sup>. Komposition und Geschwindigkeit gleichzeitig lassen sich oft gut mittels eines Pen-ultimate Modells beschreiben, wobei die letzte und vorletzte Monomereinheit wachsender Ketten berücksichtigt werden.



Das betrachtete System besteht aus VDF (A), HFP (B) und BDFE (C), es handelt sich also um eine Terpolymerisation, das dritte Monomer C muss analog berücksichtigt werden. Des Weiteren findet die Homopolymerisation des HFPs bei den gewählten Bedingungen nicht in messbarem Umfang statt, sodass alle Reaktionen  $\text{P-X-B} + \text{M}_B$  nicht berücksichtigt werden und die Spezies  $\text{P-B-B}$  nicht vorkommt.

#### 4.1.3 Backbiting und Transfer zum Polymer

Bei der Backbiting-Reaktion findet ein intramolekularer Transfer zum Polymer statt. Dabei wird ein Atom, typischerweise ein Wasserstoffatom, über einen 5- oder 6-gliedrigen Übergangszustand vom Polymerrückgrat zum Kettenende übertragen.

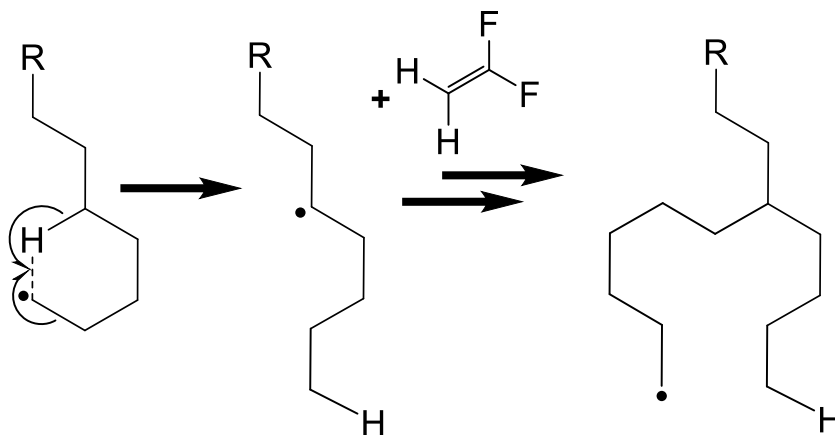
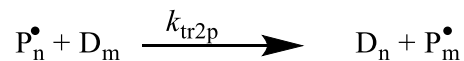


Abbildung 3: Mechanismus für die Ausbildung von Kurzkettenverzweigungen, hier mit 6-gliedrigem Übergangszustand

Das Produkt ist ein mid-chain-Radikal (MCR), welches weniger reaktiv ist als das Ausgangsradikal. Bei der Polymerisation von Acrylaten befindet sich ein sekundäres Radikal am Kettenende und das MCR ist tertiär. Bei der Polymerisation von Ethen oder VDF ist ein primäres Radikal am Kettenende und das MCR ist sekundär. In beiden Fällen ist das MCR durch je ein zusätzliches benachbartes Kohlenstoffatom besser stabilisiert und damit weniger reaktiv. Erfolgt eine Anlagerung von Monomer, wächst das Molekül als primäres (oder bei Acrylaten sekundäres) Radikal weiter und eine vier bis fünf Kohlenstoffeinheiten lange Seitenkette ist entstanden, siehe Abbildung 3 rechts.

Beim intermolekularen Transfer zum Polymer wird ein Atom oder eine Gruppe durch ein angreifendes Radikal homolytisch von einem Molekül toten Polymers abgetrennt, sodass das vormals tote Polymer wieder eine Radikalfunktionalität erhält.



Dabei handelt es sich ebenso wie beim Backbiting um ein mid-chain Radikal, welches sich im Unterschied dazu aber auf jeder beliebigen Position der Kette befinden kann. Durch Propagation oder Terminierung kann sich an der Position des MCRs ein Seitenarm bilden, der als LCB zählt, sofern jeder der drei Arme eine gewisse Mindestlänge aufweist.

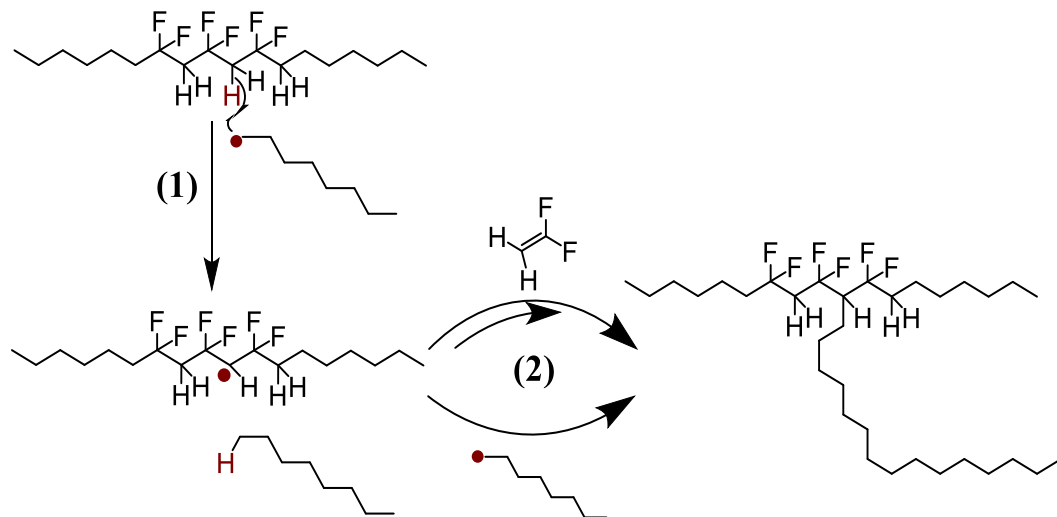


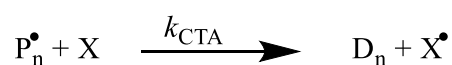
Abbildung 4: Entstehungsmechanismus von Langkettenverzweigungen am Beispiel von PVDF

Während die Entstehung von Kurzkettenverzweigungen vor allem das Umsatz/Zeit-Verhalten beeinflusst<sup>[58]</sup> und nur geringe Einflüsse auf die Polymereigenschaften hat, wirken sich Langkettenverzweigungen stark auf die rheologischen Eigenschaften der gebildeten Polymere aus<sup>[14,59–61]</sup>.

Beide Transferreaktionen können, wie in Abbildung 3 und Abbildung 4 dargestellt, auf Wasserstoffatome abzielen. Bei einer C-H-Bindung beträgt die Bindungsenergie ca. 416 kJ·mol<sup>-1</sup>, im Fall des PVDFs ist die Bindungsenergie durch den –I-Effekt benachbarter Fluoratomene weiter verringert. Andererseits wird das so gebildete Radikal durch den –I-Effekt destabilisiert und die Entstehung dadurch erschwert. Die Kohlenstoff-Fluor-Bindungsenergie (ca. 489 kJ·mol<sup>-1</sup>) ist wesentlich größer und damit inert gegenüber Transferreaktionen. In dieser Arbeit wurde zusätzlich die Übertragungsreaktion zu BDFE-Einheiten untersucht. Mit dem zugesetzten BDFE werden Bromatome in das Polymerrückgrat eingebaut. Die Bindungsenergie der C-Br-Bindung ist mit 272 kJ·mol<sup>-1</sup> viel geringer, sodass diese Reaktion wesentlich schneller abläuft. Die Zahlenwerte können je nach Literaturstelle unterschiedlich ausfallen, die hier gezeigten beziehen sich auf ein Lehrbuch<sup>[62]</sup>.

#### 4.1.4 Kettenregler

Die mittlere Molmasse wird durch den von Kettenreglern ausgelösten Kettenabbruch herabgesetzt. Zur gezielten Verringerung der Molmasse, was besonders im Emulsionsprozess von Bedeutung ist, kann eine Vielzahl von Überträgern X verwendet werden, die zu Kettenabbruch führen (Kettenregler, modifier, chain transfer agent, CTA).



Ist das gebildete Radikal X<sup>•</sup> wesentlich weniger reaktiv als das wachsende Kettenradikal, kann auch von einem Kettenabbrecher (retarder) gesprochen werden<sup>[63]</sup>. Die Wasserstoffatome in einer Methylgruppe sind bereits schwach genug gebunden, um eine entsprechende Transferreaktion zuzulassen.

Eine weitere Gruppe von Reglern basiert auf reversiblen Transfer, wie in der Iod-Transfer-Polymerisation. Durch Übertragung eines Iodatoms wird ebenfalls das Kettenwachstum unterbrochen, da das Iodatome aber wieder abgespalten werden kann, ist weiteres Wachstum möglich.





Bei der Polymerisation von Fluorpolymeren ist die Iodtransferpolymerisation bewährt, es wurde eine Vielzahl von Transferreagenzien zur Molmassenkontrolle untersucht, eine Zusammenfassung wurde von Ameduri veröffentlicht<sup>[64]</sup>.

Die beschriebene Iodtransferreaktion läuft prinzipiell auch analog mit Brom, allerdings sind die Regeleigenschaften hier geringer ausgeprägt<sup>[65,66]</sup>.

Weil im verwendeten kinetischen Modell eine Transfer-zum-Polymer-Reaktion zu BDFE-Einheiten im Polymer stattfindet und dabei eine tote Kette mit terminalem Brom entsteht, wird in dieser Arbeit untersucht, ob das Brom einen regelnden Einfluss hat, siehe Abschnitt 6.1.3.

## 4.2 Dosierung der Komponenten in der Reaktionsmischung

Bei der Herstellung der Reaktionsmischungen müssen die Komponenten VDF, HFP und CO<sub>2</sub> dosiert werden. Dabei können diese Komponenten je nach Druck, Temperatur und Mischungsverhältnis gasförmig, flüssig oder überkritisch sein, während die einzige definierbare Größe das Volumen einer Spindelpresse ist. Ein Massenflussregler stand nicht zur Verfügung, deshalb wurde auf die Arbeit von E. Möller<sup>[67]</sup> zurückgegriffen, in der die spektroskopische Konzentrationsbestimmung von VDF und HFP untersucht wurde. Dabei wird über das Lambert-Beersche Gesetz die Konzentration  $c$  anhand der gemessenen Absorbanz  $Abs$  bei der Wellenzahl  $\bar{\nu}$ , des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  bei der Wellenzahl  $\bar{\nu}$  und der Schichtlänge  $l$  bestimmt:

$$Abs(\bar{\nu}) = \epsilon(\bar{\nu}) \cdot c \cdot l \quad (4-1)$$

Weil  $Abs_\lambda$  und  $\epsilon_\lambda$  Druck- und temperaturabhängig sind, lässt sich die integrierte Absorbanz als robustere Größe verwenden<sup>[68,69]</sup>:

$$Int = \int_{\bar{\nu}_l}^{\bar{\nu}_h} Abs(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = c \cdot l \cdot \int_{\bar{\nu}_l}^{\bar{\nu}_h} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = c \cdot l \cdot B \quad (4-2)$$

Dabei meint  $\bar{\nu}_l$  die untere Integrationsgrenze und  $\bar{\nu}_h$  die obere,  $B$  ist der integrierte molare Extinktionskoeffizient.

Weiterhin wurden von E. Möller die Zustandsgleichungen von Peng-Robinson<sup>[70]</sup> und Soave-Redlich-Kwong<sup>[71]</sup> verwendet, um durch die Bestimmung von  $B$  Konzentrationen berechnen zu können. Die Soave-Redlich-Kwong Gleichung lautet:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m(V_m + b)}$$

mit

$$a = 0.42747 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c}$$

$$b = 0.08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c}$$

und

$$\alpha = \left(1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})\right)^2$$
(4-3)

mit  $p$ : Druck in pa,  $V_m$ : molares Volumen in  $\text{m}^3$ ,  $T$ : Temperatur in K,  $T_c$ : kritische Temperatur in K,  $p_c$ : kritischer Druck in pa,  $R$ : universelle Gaskonstante,  $a$ : Kohäsionsdruck in pa,  $b$ : Kovolumen in  $\text{m}^3$ ,  $T_r$ : reduzierte Temperatur  $T/T_c$ ,  $\omega$ : azentrischer Faktor.

Die azentrischen Faktoren sind ein Maß für die Abweichung der Molekülgeometrie von einer Kugel, folgende Werte wurden verwendet:  $\omega(\text{VDF})$ : 0.17303 und  $\omega(\text{HFP})$ : 0.35796. In dieser Arbeit wurde auch die präzisierte Form der Gleichung<sup>[72]</sup> verwendet, dabei kann der Wert für  $\alpha$  genauer berechnet werden:

$$\alpha = \left(1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.156136\omega^2) \cdot (1 - \sqrt{T_r})\right)^2$$
(4-4)

Die Peng-Robinson Zustandsgleichung lautet

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

mit

$$a = 0.457235 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c}$$

$$b = 0.077796 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c} \quad (4-5)$$

und

$$\alpha = \left(1 + (0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.2699 \cdot \omega^2) \cdot (1 - \sqrt{T_r})\right)^2$$

Über diese Zusammenhänge wurden von E. Möller die integrierten molaren Extinktionskoeffizienten  $B$  für HFP und VDF bestimmt:

$$B(\text{HFP}, \bar{v}_l = 2100 \text{ cm}^{-1}, \bar{v}_h = 2120 \text{ cm}^{-1}) = 6800 \text{ cm} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ und}$$

$$B(\text{VDF}, \bar{v}_l = 6303 \text{ cm}^{-1}, \bar{v}_h = 6440 \text{ cm}^{-1}) = 7400 \text{ cm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### 4.3 Bestimmung von Molekülgeometrien mittels MALLS/GPC

Zur Charakterisierung der erzeugten Polymerproben wurde auf Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Dreifachdetektion zurückgegriffen. Die im Folgenden auftretenden Terme  $\log(M)$ ,  $\log([\eta])$  oder  $\log(r_g)$  sind mathematisch fragwürdig, aber in der Literatur verbreitet. Mit „ $\log(M)$ “ ist der dekadische Logarithmus der Molmasse  $M$  in der Einheit  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  geteilt durch  $(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$  gemeint.

#### 4.3.1 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine Methode zum Auftrennen einer Molekülprobe nach hydrodynamischem Radius und wurde 1955 von Lathe und Ruthven vorgestellt<sup>[73,74]</sup>. Die Probe wird in einen Lösungsmittelstrom injiziert, der über Trennsäulen geleitet wird, die mit einem porösen Harz gefüllt sind. Ist ein Polymermolekül kleiner als eine Pore, kann es in die Pore hereindiffundieren. Im Gegensatz

zu Polymermolekülen die „zu groß“ sind, legt es dabei einen zusätzlichen Weg zurück: In die Pore herein und wieder heraus. Durch definierte Größenverteilungen der Poren kann ein Ensemble von Polymermolekülen der Größe nach aufgetrennt werden, wobei große Moleküle zuerst und kleine Moleküle später eluieren. Die Größe bezieht sich hier nicht auf die Molmasse, sondern auf den hydrodynamischen Radius. Die Größe der Poren entscheidet über den möglichen Trennbereich des Systems. Um den Trennbereich zu definieren, können unterschiedliche Säulen kombiniert werden, wobei entweder auf die Trennleistung bzw. Auflösung optimiert werden kann, oder auf möglichst kurze Analysezeit. Mixed Bed oder Linearsäulen haben eine breite Porengrößenverteilung und ermöglichen eine Trennung über einen großen Bereich in kurzer Zeit, aber mit relativ geringer Trennleistung. Diese lässt sich durch den Einsatz mehrerer Säulen gleichen Typs wieder vergrößern. Einzelporositätssäulen haben eine Füllung mit enger Porengrößenverteilung und ermöglichen gute Trennung in einem kleinen Molmassenbereich mit kurzer Analysezeit. Durch die Verwendung mehrerer Säulen erweitert sich der Trennbereich bei Vergrößerung der Analysezeit. Nach dem Passieren der Säulen durchläuft der Eluent je nach Messanordnung verschiedene Detektoren. In der einfachsten Variante wird die Konzentration des Polymers im Eluenten gemessen, typischerweise mittels Brechungsindexdetektor, je nach Polymer kann auch ein UV-Detektor zum Einsatz kommen. Der Brechungsindexdetektor misst die Ablenkung eines Lichtstrahls zwischen einer Referenzkammer, die mit reinem Eluenten gefüllt ist und einer Messkammer, durch die die Probe fließt. Die Ablenkung wird über zwei Photodioden gemessen und über eine interne Kalibrierung in einen Brechungsindexunterschied  $\Delta n$  umgerechnet. Im Fall des verwendeten Detektors erfolgt die Kalibrierung über eine wässrige Saccharoselösung definierter Konzentration. Das Detektorsignal (in Abbildung 5 angegeben in V) ist proportional zur Massenkonzentration  $c$ , bei bekanntem Brechungsindexinkrement  $dn/dc$  kann so direkt auf die Konzentration von Polymer in jedem gemessenen Volumenelement geschlossen werden.

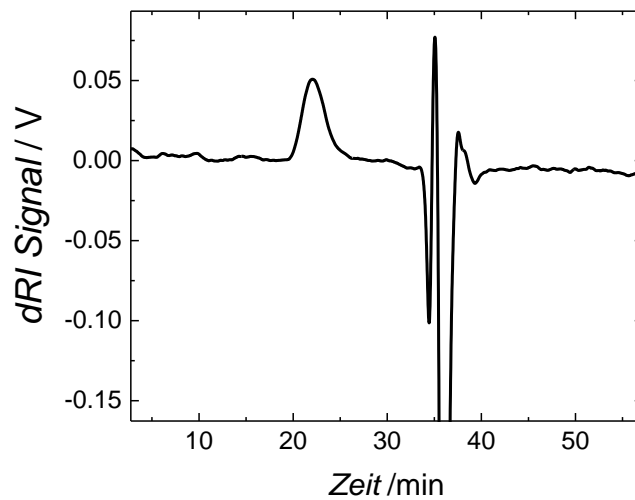


Abbildung 5: Beispiel für ein Elugramm, gemessen über einen Brechungsindexdetektor. Im Bereich  $t = 20 - 25$  min. eluiert das eingespritzte Polymer. Das Signal im Bereich  $t = 33 - 41$  min. ist ein Systempeak, der durch Unterschiede zwischen dem Laufmittel DMAc im System und dem bei der Probenvorbereitung verwendeten DMAc herrührt.

Im Fall der konventionellen GPC kann jedem Elutionszeitpunkt eine Molmasse zugeordnet werden; weil mit konstanter Flussrate gearbeitet wird, entspricht jeder Elutionszeitpunkt einem Elutionsvolumen, beide Größen werden synonym verwendet. Die Zuordnung der Molmasse geschieht über eine Kalibrierkurve, die aus der Elutionszeit von Proben bekannter Masse generiert wird. Ein Elugramm zeigt eine relative Massenkonzentration. Wird diese auf die Gesamtintensität bezogen, wird die Gewichtsfraktion erhalten. Die Kalibrierkurve gilt nur für den Typ Polymer, mit der sie erstellt wurde.

Neben der konventionell kalibrierten GPC kann mittels eines in-line Viskosimeters eine universelle Kalibrierung verwendet werden. Diese ist für jeden Polymertyp gültig und wurde 1967 von Benoit et. al. vorgeschlagen<sup>[75]</sup>. In der Kalibrierkurve wird nicht wie bei der konventionellen Kalibrierung eine Zuordnung von Elutionsvolumen zu  $\log(M)$  getroffen, sondern Elutionsvolumen zu  $\log(M \cdot [\eta])$  (mit  $[\eta]$ : intrinsische Viskosität in mL/g). Weil das Produkt  $M \cdot [\eta]$  proportional zum hydrodynamischen

Volumen  $V_h$  ist, wird hier durch eine Kalibrierkurve Elutionsvolumen mit  $V_h$  verknüpft. Diese Verknüpfung ist für jeden Typ von Polymer gültig. Besonders nützlich wurde die universelle Kalibrierung mit der Marktreife von differentiellen On-Line Viskositätsdetektoren Mitte der 1980er. Die gemessenen Größen ermöglichen die Auftragung  $\log([\eta])$  gegen  $\log(M)$ , den Mark-Houwink-Plot, der Aussagen über die Konformation der gelösten Polymere zulässt. Noch detailliertere Daten zur Konformation liefert die Kopplung mit Lichtstreuungsmethoden. Die ersten kommerziellen Detektoren waren Kleinwinkelstreudetektoren und kamen Ende der 1990er Jahre auf den Markt.

#### 4.3.2 Theorie des Multi Angle Laser Light Scattering (statische Lichtstreuung)

Die statische Lichtstreuung ist eine Methode zur absoluten Bestimmung der Molmasse, des Gyrationradius und des zweiten Virialkoeffizienten. Grundlage ist die elastische Lichtstreuung an Teilchen. Modellhaft bringt der elektrische Feldvektor einer Lichtwelle die äußeren Elektronen eines Teilchens zum Oszillieren, oszillierende Elektronen sind periodisch beschleunigte Ladungen und emittieren damit ihrerseits Licht: Das Streulicht. Maßgeblich für die Streuintensität ist damit die Polarisierbarkeit der getroffenen Teilchen, welche mit dem Brechungsindex  $n$  in Beziehung steht. Ist der Durchmesser des Teilchens kleiner als  $1/20$  der Lichtwellenlänge, wird in alle Raumrichtungen gleich stark gestreut. Ist der Partikeldurchmesser größer als  $1/20$  der Lichtwellenlänge, wird verstärkt zu kleinen Winkeln gestreut.

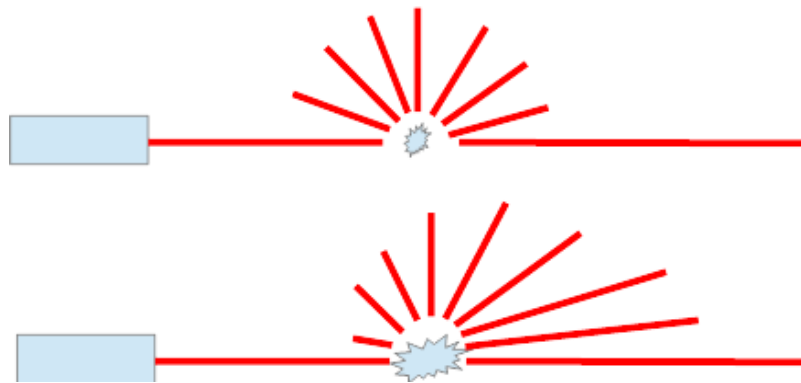


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Streuintensitätsverteilung bei kleinen Partikeln (oben) und großen Partikeln (unten)

Durchläuft die Probe den verwendeten Lichtstreuendetektor, sind beim verwendeten Detektor alle Photodioden auf ein Volumen von  $10\mu\text{m}$  ausgerichtet. Befindet sich ein isotroper Streuer in diesem Volumen, wird das einfallende Laserlicht gleich stark in alle Richtungen gestreut. Weil jeder Detektor produktionsbedingt minimal unterschiedliche Empfindlichkeiten aufweist, wird ein Polystyrolstandard niedriger Dispersität mit  $M_P = 30 \text{ kg/mol}$  zum Abgleichen benutzt.  $M_P$  ist die Molmasse jener Ketten, welche die größte Massenfraktion stellen. Für jeden Detektor wird ein Faktor berechnet, mit dem der Messwert jedes einzelnen Detektors die identische Intensität liefert. Damit sind die Detektoren relativ zueinander abgestimmt. Die Kalibrierung auf einen absoluten Wert erfolgt über einen weiteren Kalibrierfaktor, der die gemessenen Detektorspannungen in die Größe „Rayleigh Ratio am Winkel  $\theta$ “  $R_\theta$  umrechnet. Das „Rayleigh Ratio“ wird verwendet, um systemunabhängige Werte für die Streulichtintensität auf einzelnen Winkeln zu erhalten (4-6). Das Rayleigh Ratio für Toluol bei einem Winkel von  $90^\circ$  ist gut untersucht und wird verwendet, um den Kalibrierfaktor zu berechnen. Da dieser Faktor alle zukünftigen Messwerte beeinflussen kann, wird möglichst reines Toluol verwendet, welches über einen  $0.05\mu\text{m}$  Spritzenfilter von eventuell vorhandenen Partikeln befreit wird.

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0 \cdot V} \quad (4-6)$$

Mit  $I_\theta$ : Intensität bei Winkel  $\theta$ ,  $I_0$ : Eingestrahlte Lichtintensität,  $V$ : Messvolumen,  $r$ : Abstand Messvolumen-Detektor

$$R_{\theta} = \frac{(I_{\theta} - I_{0,LSM})r^2}{I_0 \cdot V} \quad (4-7)$$

Das „excess rayleigh ratio“ (4-7) liefert Werte, aus denen die Streuung des Lösungsmittels herausgerechnet ist.

Der allgemeine Zusammenhang in (4-8)

$$\frac{R_{\theta}}{k^*} = M \cdot c \cdot P(\theta) \quad (4-8)$$

gilt für stark verdünnte Lösungen und stellt die Verbindung zwischen Rayleigh Ratio, Molmasse, Konzentration und Formfaktor  $P$  her. Die optische Konstante  $k^*$ , siehe (4-9), fasst weitere Systemeigenschaften zusammen: Wellenlänge des Lichts  $\lambda$ , Brechungsindex des Lösungsmittels  $n_0$  und Brechungsindexinkrement der Probe im Lösungsmittel  $dn/dc$ .

$$k^* = \frac{4 \pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 \cdot N_A} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \quad (4-9)$$

Mit  $N_A$ : Avogadrozahl

Für halbverdünnte Lösungen gilt (4-10).

$$\frac{k^* \cdot c}{R(\theta)} = \frac{1}{M \cdot P(\theta)} + 2 A_2 \cdot c \quad (4-10)$$

Dabei ist  $A_2$  der zweite Virialkoeffizient, welcher ebenfalls bestimmt werden kann, im verwendeten System allerdings gegen null geht, da starke Verdünnung vorliegt.

Der Formfaktor  $P(\theta)$  ist theoretisch hergeleitet und abhängig von Molekülgröße, -form, und -struktur.

Um aus den Messwerten eine Molmasse bestimmen zu können, werden die Messdaten grafisch ausgewertet, dazu wird das „Rayleigh ratio“ mit der Konzentration und der optischen Konstante verrechnet gegen den Messwinkel  $\sin^2(\theta/2)$  aufgetragen, siehe Abbildung 7.

Es existieren verschiedene Auftragungen, die verschiedene Systeme unterschiedlich gut beschreiben. Die prominentesten sind die Debye<sup>[76]</sup>, Zimm<sup>[77]</sup> und Berry<sup>[78]</sup> Auftragung. Die für die Ordinate verwendeten Größen sind in Tabelle 1 zu sehen.



Tabelle 1: Formalismen zur graphischen Bestimmung von Molmasse und Radius

Formalismus	Größe	Bemerkung
Debye	$\frac{R(\theta)}{k^* \cdot c}$	Erste publizierte Methode
Zimm	$\frac{k^* \cdot c}{R(\theta)}$	Beste Linearisierung für Partikel zwischen 20 und 50 nm
Berry	$\sqrt{\frac{k^* \cdot c}{R(\theta)}}$	Am besten geeignet für hohe Molmassen bei flexiblen Ketten sowie für Sternpolymere mit hoher Anzahl von Armen

Alle Auftragungen haben gemein, dass die gewichtsgemittelte Molmasse  $M_w$  in Form des Kehrwertes des Achsenabschnitts – also bei einem Winkel von  $0^\circ$  – ablesbar ist und der Gyrationsradius sich aus der Steigung an der Stelle  $0^\circ$  ergibt. Die Streuintensität am Winkel  $0^\circ$  ist jedoch nicht direkt messbar, da der Großteil des eingestrahnten Lichts nicht gestreut wird, sondern die Probe unverändert verlässt. Es muss also über ein Polynom auf den Winkel  $0^\circ$  extrapoliert werden. In vielen Fällen (insbesondere bei nicht-verzweigten Proben und bei Molmassen unterhalb von  $5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) beschreibt eine Gerade die Winkelabhängigkeit, siehe Abbildung 7.

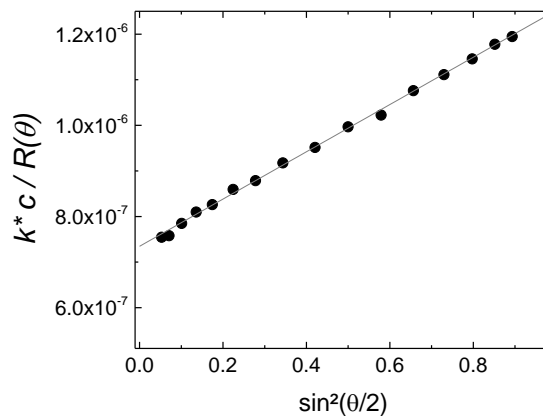


Abbildung 7: Beispiel für eine Auftragung nach Zimm<sup>[77]</sup>.

Besonders bei hohen Molmassen tritt aber eine Abweichung vom linearen Zusammenhang auf, sodass ein Polynom dritten oder vierten Grades verwendet werden muss. Die Berechnung des Gyrationradius erfolgt nach Gleichung (4-11).

$$\langle r_g^2 \rangle = \frac{3 \cdot s \cdot M \cdot \lambda^2}{16 \cdot \pi^2} \quad (4-11)$$

Die Klammern  $\langle \rangle$  sollen ausdrücken, dass es sich um einen Mittelwert handelt,  $s$  ist die Steigung an der Stelle  $0^\circ$ :

$$s = \left[ \frac{d(k^* \cdot c \cdot R(\theta)^{-1})}{d(\sin^2(\theta/2))} \right]_{\theta \rightarrow 0} \quad (4-12)$$

Damit sind die in dieser Arbeit bestimmten Größen beschrieben. Der zweite Virialkoeffizient ließe sich über eine Konzentrationsreihe bestimmen.

#### 4.3.3 Bestimmung von Langkettenverzweigungsdichten aus experimentellen Daten

Der theoretische Unterbau für die Bestimmung der Zahl der Langkettenverzweigungen geht auf eine Arbeit von Zimm und Stockmayer aus dem Jahr 1949 zurück<sup>[79]</sup>. Verzweigungen führen bei stark verdünnten Polymerlösungen nahe  $\theta$  Bedingungen zu einer Kontraktion der Gaußknäule. Der Kontraktionsfaktor  $g$ , beschreibt das Verhältnis von Gyrationsradien verzweigter Proben zu Gyrationsradien linearer Proben bei gleicher Molmasse, siehe Abbildung 8.

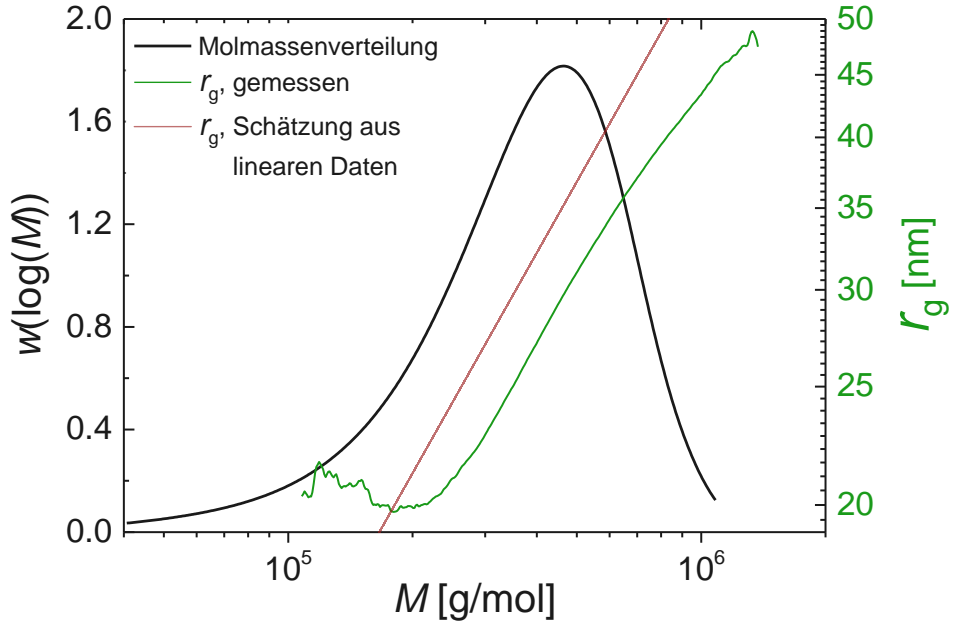


Abbildung 8: Beispiel für einen  $r_g$  Konformationsplot (grün). Als lineare Referenz (rot) wird hier eine aus mehreren mutmaßlich linearen Proben gemittelte Steigung verwendet. Die Molmassenverteilung (schwarz) ist die gemessene Verteilung der verzweigten Probe.

Analog dazu lässt sich der Kontraktionsfaktor  $g'$  für intrinsische Viskositäten bei gleicher Molmasse formulieren.

$$g' = \frac{[\eta]_{\text{br}}(M)}{[\eta]_{\text{lin}}(M)} = g^\epsilon = \left( \frac{r_{g,\text{br}}^2(M)}{r_{g,\text{lin}}^2(M)} \right)^\epsilon \quad (4-13)$$

$g$  lässt sich mit dem Exponenten  $\epsilon$  in  $g'$  umrechnen (4-13). Je nach Verzweigungstyp stehen unterschiedliche Beziehungen zwischen dem Kontraktionsfaktor und der Anzahl der Verzweigungen pro Molekül  $B$  zur Verfügung. Verzweigungen, die aus der Transfer-zum-Polymer-Reaktion hervorgegangen sind, sind trifunktional. Vom Verzweigungspunkt gehen also drei Seitenketten aus. Weil der Transfer zum Polymer an jeder beliebigen Stelle stattfinden kann, ist die Länge der drei Arme zufällig, also dispers bezüglich der Länge. Für diesen Fall beschreibt Gleichung (4-14) den Zu-

sammenhang zwischen Kontraktionsfaktor  $g_M$  bei gegebener Molmasse  $M$  und der Zahl der trifunktionalen und bezüglich der Armlängen dispersen Verzweigungen  $B_{3w}$ .

$$g_M = \frac{6}{B_{3w}} \cdot \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2 + B_{3w}}{B_{3w}}} \cdot \ln \left\{ \frac{\sqrt{2 + B_{3w}} + \sqrt{B_{3w}}}{\sqrt{2 + B_{3w}} - \sqrt{B_{3w}}} \right\} - 1 \right) \quad (4-14)$$

Weitere Polymerarchitekturen wie Sterne oder tetrafunktionale Verzweigungen wurden ebenfalls von Zimm und Stockmayer beschrieben<sup>[79]</sup>.

#### 4.3.4 Berechnung von Gyrationradien auf der Basis von intrinsischer Viskosität

Sowohl die intrinsische Viskosität  $[\eta]$ , als auch der Gyrationradius  $r_g$  beschreiben bei gegebener Molmasse die Konformation eines Polymers in stark verdünnter Lösung. Eine Möglichkeit, aus einem Mark-Houwink-Plot einen  $r_g$ -Konformationsplot zu berechnen, stellen die Ptitsyn-Eisner Gleichungen dar:

$$r_g = \left( \frac{1}{3} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{[\eta] \cdot M}{\phi} \right)^{1/3} \quad (4-15)$$

mit  $\phi$ :

$$\phi = 2.55 \cdot 10^{22} \cdot (1 - 2.63 \cdot \epsilon + 2.86 \cdot \epsilon^2) \quad (4-16)$$

und  $\epsilon$ :

$$\epsilon = \frac{2a - 1}{3} \quad (4-17)$$

wobei  $a$  der Exponent aus der Mark-Houwink-Gleichung (4-18) ist.

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (4-18)$$

$a$  ist ein Maß für die geometrische Form von Polymerknäulen in Lösung. Bei  $a = 0.5$  ist das System nahe  $\theta$  Bedingungen, also gerade so noch in Lösung. Bei Werten um 1.0 dominieren die Polymer-Lösungsmittel Wechselwirkungen und das Knäul hat eine aufgeweitete Gestalt.

## 4.4 Kinetische Monte Carlo Simulationen

Der kinetische Monte Carlo Algorithmus (kMC) ist eine Methode zum Berechnen des zeitlichen Fortschritts von gekoppelten Reaktionen und eignet sich damit gut zur Simulation von Polymerisationsreaktionen. Die Methode wurde 1971 von Gillespie *et al.* vorgestellt<sup>[43]</sup>.

### 4.4.1 Der kinetische Monte Carlo Algorithmus

Alle beteiligten Stoffe liegen in diskreter Anzahl vor und Reaktionen finden sequentiell statt. Jede Reaktion ändert Konzentrations- bzw. Teilchenzahlverhältnisse und beeinflusst damit alle jene folgenden Reaktionen, deren Eduktanzahl sich geändert hat. Ein einzelner kMC-Schritt, in dem eine Elementarreaktion ausgeführt wird, besteht dabei immer aus vier Teilschritten:

- 1) Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeiten aller Reaktionen.
- 2) Zufällige Auswahl einer Reaktion, gewichtet mit den Ergebnissen von 1).
- 3) Änderung der Teilchenanzahl der involvierten Spezies.
- 4) Berechnung des Zeitintervalls, das die Reaktion in Anspruch genommen hat.

Alle beteiligten Spezies liegen in einem homogenen Volumen  $V_k$  vor. Die Größe dieses sogenannten *Kontrollvolumens* ist bestimmt von der Gesamtteilchenzahl  $n_{sx}$  und der Summe der Konzentrationen aller beteiligten Spezies zu Beginn der Simulation  $[S_i]_0$ .

$$V_k = \frac{n_{sx}}{N_A \cdot \sum_{i=0}^N [S_i]_0} \quad (4-19)$$

mit  $N_A$ : Avogadrozahl

Während experimentelle (deterministische) Geschwindigkeitskoeffizienten  $k^{\text{exp}}$  eine differentielle Stoffumsatzgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Konzentration(en) in einem Teilchenkontinuum beschreiben, beziehen sich Monte Carlo Reaktionswahrscheinlichkeiten  $k^{\text{MC}}$  auf Reaktionen von diskreten Molekülen begrenzter Anzahl. Bei Reaktionen erster Ordnung ist der Wert von  $k^{\text{exp}}$  und  $k^{\text{MC}}$  gleich, bei Reaktionen zweiter Ordnung gilt (4-20):

$$k^{\text{MC}} = \frac{k^{\text{exp}}}{V_k \cdot N_A} \quad (4-20)$$

Falls beide Edukte der gleichen Spezies angehören, wie im Fall der Terminierung gleicher Spezies, ergibt sich (4-21):

$$k^{\text{MC}} = 2 \frac{k^{\text{exp}}}{V_k \cdot N_A} \quad (4-21)$$

Analog zur Stoffmengenänderungsrate einer Reaktion zweiter Ordnung

$$\frac{dn_i}{dt} = k \cdot c_i \cdot c_j \quad (4-22)$$

mit  $n_i$ : Stoffmenge Spezies  $i$ ,  $k$ : Geschwindigkeitskoeffizient,  $c_i$ : Konzentration der Spezies  $i$ ,  $c_j$ : Konzentration der Spezies  $j$

lässt sich eine Reaktionsrate  $R_v$  der  $v$ -ten Reaktion für  $X_i$  diskrete Moleküle des Typs  $i$  und  $X_j$  Moleküle des Typs  $j$  formulieren:

$$R_v = k_v^{\text{MC}} \cdot X_i \cdot X_j \quad (4-23)$$

Im Fall von zwei identischen Reaktionspartnern wird (4-23) zu

$$R_v = \frac{k_v^{\text{MC}} \cdot X_i(X_i - 1)}{2} \quad (4-24)$$

Für den Teilschritt 1) wird die Reaktionswahrscheinlichkeit  $p_v$  für die  $v$ -te Reaktion bestimmt, diese entspricht der Reaktionsrate der Reaktion pro Summe aller Reaktionsraten bei  $M$  Reaktionen.

$$p_v = R_v \cdot \left( \sum_{v=1}^M R_v \right)^{-1} \quad (4-25)$$

In Teilschritt 2) erfolgt die Auswahl der konkreten Reaktion mit der Nummer  $\mu$  mittels einer Zufallszahl  $r_1$ :

$$\sum_{v=1}^{\mu-1} p_v < r_1 \leq \sum_{v=1}^{\mu} p_v \quad (4-26)$$

Die Reaktionswahrscheinlichkeiten aller Reaktionen werden aufsummiert bis (4-26) bei einer gegebenen Zufallszahl  $r_1$  wahr ist.

Das Ausführen der Reaktion findet in Teilschritt 3) statt und beinhaltet mindestens das Dekrementieren der Anzahl der Eduktspezies sowie das Inkrementieren der Anzahl der Produktspezies.

In Teilschritt 4) wird das für eine Reaktion benötigte Zeitintervall  $\tau$  mit Hilfe einer weiteren Zufallszahl  $r_2$  und der aktuellen Summe aller Reaktionswahrscheinlichkeiten berechnet:

$$\tau = \ln\left(\frac{1}{r_2}\right) \cdot \left(\sum_{v=1}^M R_v\right)^{-1} \quad (4-27)$$

Mit diesem Schritt wird die Dimension der Zeit eingeführt, damit ist Gl. (4-27) gewissermaßen Kernpunkt des kinetischen Monte Carlo Algorithmus. Die Reaktionszeit  $t_R$  ist die Summe über alle Zeitintervalle  $\tau$ .

#### 4.4.2 Anwendung auf Polymerisationsreaktionen

Werden makromolekulare Reaktionen betrachtet, erweitert sich der in Abschnitt 4.4.1 genannte Teilschritt 3), die Ausführung der Reaktion, um die Manipulation von makromolekularen Spezies. Wird beispielsweise bei der Simulation einer Homopolymerisation eine Propagationsreaktion ausgewählt, muss nicht nur die Anzahl der Monomereinheiten um 1 verringert werden, sondern ein konkretes Molekül aus der Spezies „wachsende Kette“ ausgewählt und die Kettenlänge dieses konkreten Moleküls hochgezählt werden. Im Fall einer Terminierung zweier Makroradikale derselben Spezies durch Rekombination wird die Anzahl der Moleküle in dieser Spezies um zwei verringert und die Anzahl der Moleküle der Spezies „totes Polymer“ um 1 erhöht. Weiterhin müssen zwei konkrete Moleküle  $P_n$  und  $P_m$  ausgewählt werden und zu einem neuen Molekül  $D_{n+m}$  zusammengesetzt werden. Während im genannten Fall alle Radikale gleichberechtigt sind, muss bei der Reaktion „intermolekularer Transfer zum BDFE im Polymer“ eine Gewichtung nach BDFE-Gehalt stattfinden. Dies muss sowohl bei der Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeiten geschehen, als auch bei der Auswahl der konkreten Moleküle.

#### 4.4.3 Berechnung von Molmassenverteilungen aus diskreten Molekülen

Mit Molmassenverteilung ist in dieser Arbeit die Auftragung von Gewichtsfraktionen  $w$  in Abhängigkeit der logarithmierten Molmasse  $\log(M)$  gemeint. Durch den fast linearen Zusammenhang zwischen Retentionsvolumen und  $\log(M)$  ist die typische

Darstellung von GPC-Ergebnissen eine Molmassenverteilung mit  $\log(M)$  auf der Abszisse und der Massenfraktion  $w(\log(M))$  auf der Ordinate. Diskrete Moleküle aus einer Monte Carlo Simulation lassen sich in Form eines Kettenlängenhistogramms, wie in Abbildung 9 links in doppelt logarithmischer Auftragung gezeigt, darstellen. Soll ein Kettenlängenhistogramm in eine Molmassenverteilung umgerechnet werden, gelingt dies bei stark besetzten Kettenlängenhistogrammen über die Formel

$$w(\log(M)) = n(M) \cdot M^2 = n(DP) (DP \cdot M_{\text{monomer}})^2 \quad (4-28)$$

Mit  $n$ : Anzahl Moleküle,  $M$ : Molmasse Polymer,  $DP$ : Polymerisationsgrad,  $M_{\text{Monomer}}$ : Molekulargewicht des Monomers

Typischerweise wird anschließend auf ein äquidistantes  $w(\log(M))$ -Raster interpoliert und auf eine Fläche von 1 normiert:

$$\int_0^{\infty} w(\log(M)) d \log(M) = 1 \quad (4-29)$$

Diese Berechnung erfolgt für jede einzelne Kettenlänge und funktioniert gut, solange eine ausreichende Anzahl von Molekülen vorhanden ist. Dies ist aber beispielsweise nicht der Fall, wenn die Transfer-zum-Polymer-Reaktion stark ausgeprägt auftritt, denn dabei können vereinzelte Kettenlängen entstehen, wie in Abbildung 9 zu sehen ist (Anzahl 0). Im gezeigten Beispiel sind nach der Reaktion  $1.8 \cdot 10^8$  Moleküle entstanden, ab einem Polymerisationsgrad von ca.  $10^4$  treten Kettenlängen auf, die nicht besetzt sind, und im Bereich von  $2 \cdot 10^5$  sind nur noch einzelne Längen vorhanden.



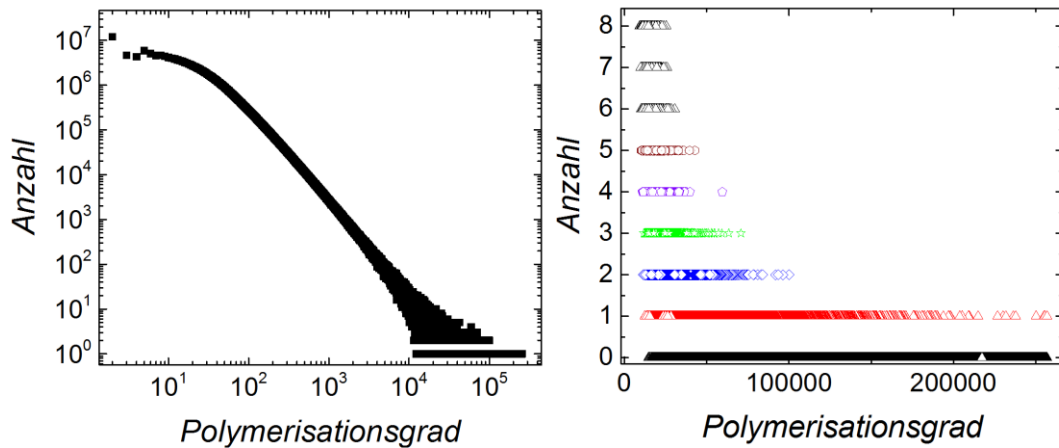


Abbildung 9: Typische Kettenlängenverteilung bei Reaktionen mit viel Transfer zum Polymer. Links: Doppeltlogarithmisch aufgetragen. Rechts: Vergrößerung des langkettigen Bereichs bei linearer Achsenskalierung

In Abbildung 10 ist die aus den Daten von Abbildung 9 nach Formel (4-28) und (4-29) berechnete Molmassenverteilung zu sehen.

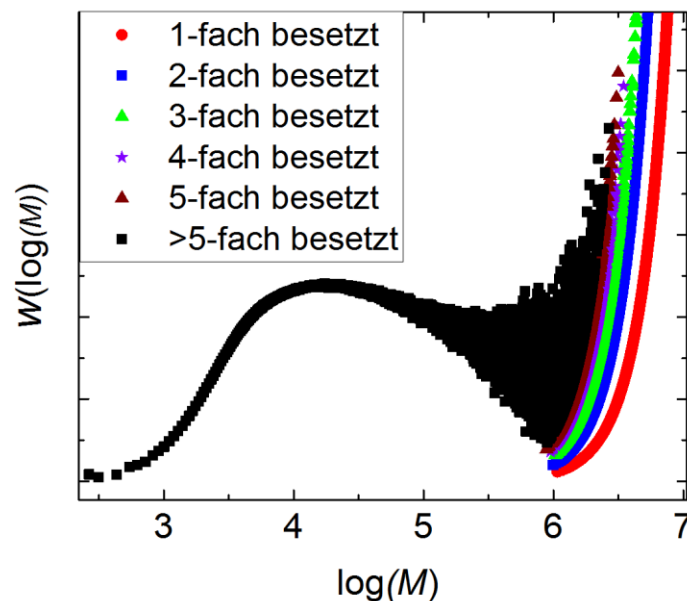


Abbildung 10: Molmassenverteilung aus schwach besetztem Kettenlängenhistogramm.

Im hochmolekularen Bereich ist eine starke Auffächerung zu sehen, der Grund dafür ist, dass die gezeigten Moleküle sehr viel mehr weitere Moleküle repräsentieren, die bei einem noch größer gewählten Kontrollvolumen entstanden wären und diesen

Kettenlängenbereich besetzen würden. Damit einhergehend wäre eine sehr viel größere Anzahl von Molekülen im niedermolekularen Bereich, die bewirken würde, dass der starke Anstieg der Werte im hochmolekularen Bereich durch die sich daraus ergebende Skalierung nicht mehr sichtbar wäre. Anders formuliert: Die Datenpunkte aus 1-fach besetzten Kettenlängen in Abbildung 10 gehen nach Gl. (4-28) mit  $n=1$  für eine diskrete Kettenlänge in die Rechnung ein, repräsentieren aber viele Moleküle der benachbarten Kettenlängen. Wenn beispielsweise ein einzelnes Molekül der Kettenlänge 200,000 alle Moleküle der Kettenlängen 199,995 bis 200,005 repräsentiert, gehen diese mit einer Anzahl  $n=1/11$  in die Rechnung ein, was in der  $w(\log(M))$  Auftragung das Ausreißen im hochmolekularen Bereich verhindern würde.

Die so entstandenen Datenpunkte sind auf der  $\log(M)$ -Achse nicht äquidistant, können im Fall von geschlossenen Verteilungen aber auf ein festes  $\log(M)$ -Raster interpoliert werden, wobei nur eine geringe Verfälschung entsteht. Ist die Verteilung nicht geschlossen, treten wie beschrieben vereinzelte Moleküle auf. Wird zwischen zwei weit auseinanderliegenden Datenpunkten interpoliert, kann es vorkommen, dass einem  $\log(M)$ -Intervall, welches eigentlich keinen Massenanteil enthalten sollte, ein Massenanteil ungleich null zugeordnet wird, sodass eine starke Verfälschung erzeugt wird, die sich in den Mittelwerten bemerkbar macht.

Aus einer Kettenlängenverteilung lassen sich mit den Gleichungen (4-30) und (4-31) das Zahlenmittel der Molmasse  $M_n$ , sowie das Gewichtsmittel der Molmasse  $M_w$  genau berechnen, da die Anzahl von Polymeren  $n_i$  der Länge  $i$  und deren Molmasse  $M_i$  hier bekannt sind.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (4-30)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot M_i} \quad (4-31)$$

Sollen  $M_n$  und  $M_w$  aus einer Molmassenverteilung mit äquidistantem  $\log(M)$ -Raster berechnet werden, können die Formeln (4-32) und (4-33) verwendet werden.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w(\log(M))_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w(\log(M))_i \cdot M_i^{-1}} \quad (4-32)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w(\log(M))_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w(\log(M))_i} \quad (4-33)$$

Rechnet man eine Kettenlängenverteilung mit (4-28) zu einer Molmassenverteilung um und die mittels (4-32) und (4-33) berechneten Mittelwerte stimmen mit den über (4-30) und (4-31) berechneten Werten überein, war die Anwendung von Formel (4-28) gerechtfertigt. Die Kettenlängenverteilungen aus Modellen mit viel Transfer zum Polymer neigen dazu, vereinzelte Polymere zu enthalten, so dass die Mittelwerte bei zwei verschiedenen Rechenwegen nicht übereinstimmen. Dieses Verhalten ist in der Literatur beschrieben<sup>[80]</sup>. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein anderer Ansatz getestet: Der Masseanteil für jeden Bereich  $\log(M)$  bis  $\log(M)+\Delta\log(M)$  lässt sich durch „Einsortieren“ aller vorhandenen Polymere in den jeweiligen Bereich bestimmen. Durch die Normierung auf eine Fläche von 1 (Gleichung (4-29)) ist es dabei unwichtig, ob die jeweiligen Massen oder Massenanteile betrachtet werden, der betreffende Faktor wird bei dem Normierungsschritt ohnehin entfernt. Ausgehend von einer Kettenlängenverteilung ergibt sich die Masse im  $i$ -ten Intervall  $\log(M)$  bis  $\log(M)+\Delta\log(M)$  über

$$m_i = \sum DP \cdot n_l \cdot M_{\text{Monomer}} \quad (4-34)$$

mit  $\log(M) < \log(DP \cdot M_{\text{Monomer}}) < \log(M) + \Delta\log(M)$ . Im Fall von Copolymeren bezieht sich  $M_{\text{Monomer}}$  auf die mittlere Molmasse der jeweiligen Kettenlänge.

Mit dieser Methode lassen sich die korrekten Mittelwerte aus dem  $w(\log(M))$ -Verteilungen gut reproduzieren, die einzige Quelle für Abweichungen ist das gewählte  $\log(M)$ -Intervall. In Abbildung 11 sind die Daten aus Abbildung 9 bzw. Abbildung 10 mittels „Einsortierens“ dargestellt.

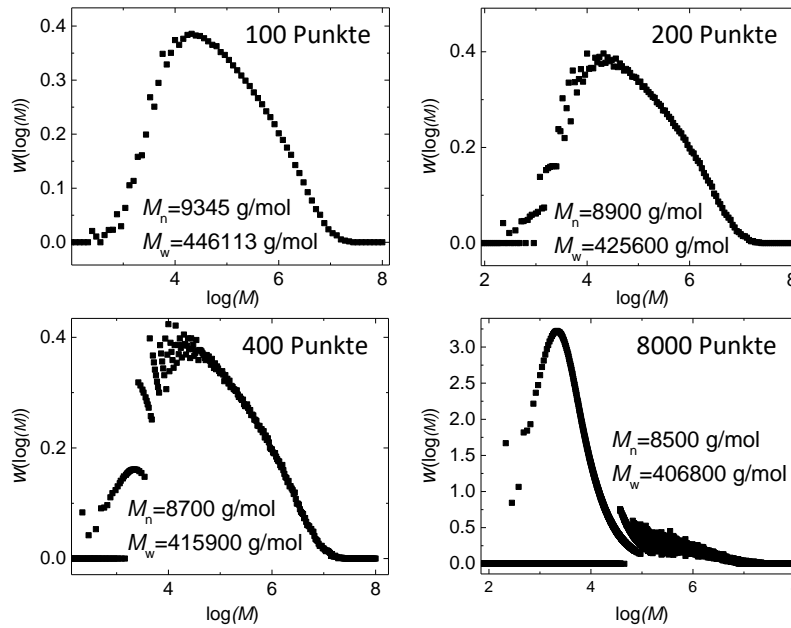


Abbildung 11: Verteilungen mit unterschiedlicher Anzahl von Rasterpunkten bezogen auf den  $\log(M)$ -Bereich zwischen 0 und 8. Die Mittelwerte sind aus der Kettenlängenverteilung direkt zugänglich und betragen:  $M_n = 8300 \text{ g/mol}$  und  $M_w = 401400 \text{ g/mol}$

Die Mittelwerte, die sich aus den Verteilungen berechnen, bekommen mit abnehmender Anzahl von Rasterpunkten einen zunehmenden Fehler, da die vorhandene Information in immer weniger Punkten untergebracht wird und somit verringert wird. Die Darstellungsgüte ist stark abhängig von der gewählten Rastergröße, was in Abbildung 11 deutlich wird. Der Grund dafür liegt im Einsortieren von Polymermolekülen mit festem Abstand der Molmasse  $DP \cdot M_{\text{Monomer}}$  auf ein Raster mit festem Abstand der logarithmierten Molmasse  $\log(M)$ .

Im gezeigten Beispiel beträgt die Differenz der mittleren Molmasse von Kettenlänge 3 zu 4 99 g/mol, die Differenz der logarithmierten Molmassen beträgt 0.133. Im Bereich der Kettenlänge 1000 ist die durchschnittliche Molmassendifferenz zwischen zwei Kettenlängen 84 g/mol, die Differenz auf der  $\log(M)$ -Achse aber nur 0.0004.

Beim Abbilden der  $M$ -Achse auf die  $\log(M)$ -Achse wird in jedes  $\log(M)$ -Intervall eine unterschiedliche Anzahl von Kettenlängen eingeordnet, dabei folgt die Anzahl pro Intervall einer gewissen Periode. In Abbildung 11 ist dies besonders gut bei der Darstellung mit 400 Punkten (unten links) anhand der niedermolekularen Flanke zu

sehen. Eine nachträgliche Glättung der Datenpunkte würde das Aussehen wieder jenen Kurven mit wenigen Datenpunkten annähern.

$$\int_0^{\infty} w(M) dM = 1 \quad (4-35)$$

Die Artefakte in der Darstellung lassen sich durch die Verwendung eines dritten Rechenweges vermeiden, der „robuster“ und universell einsetzbar ist:  $w(\log(M))$  lässt sich über die kumulative Massenfraktion  $W(M)$  beschreiben, diese gibt den Masseanteil aller Moleküle bis zur Molmasse  $M$  wieder. Daraus lässt sich eine Molmassenverteilung auf der Molmassenachse  $w(M)$  definieren.

$$w(M) = \frac{d W(M)}{dM} \quad (4-36)$$

Diese Verteilung gibt die Massenfraktion im Molmassenintervall von  $M$  bis  $M+dM$  wieder. Analog dazu lässt sich

$$w(\log(M)) = \frac{d W(M)}{d(\log M)} \quad (4-37)$$

definieren, allerdings lässt sich der Term  $d(\log(M))$  durch  $\log(e) \cdot dM / M$  ersetzen, sodass sich Gl. (4-37) zu

$$w(M) = \frac{d W(M)}{\frac{\log(e) dM}{M}} = \frac{M}{\log(e)} \frac{dW(M)}{dM} = \frac{M}{\log(e)} w(M) \quad (4-38)$$

umformen lässt. Hier ist die Massenfraktion im Intervall von  $\log(M)$  bis  $\log(M)+d\log(M)$  angegeben. In der Literatur wird neben der Achsenbezeichnung  $w(\log(M))$  auch die Bezeichnung  $dW/d(\log(M))$  verwendet<sup>[81]</sup>. Sowohl die  $w(M)$ - als auch die  $w(\log(M))$ - Verteilung werden auf eine Fläche von 1 normiert, sodass sich Terme wie  $1/\log(e)$  wegekürzen.

Das praktische Vorgehen beginnt mit der Berechnung der kumulativen Massenfraktion  $W(M)$ .

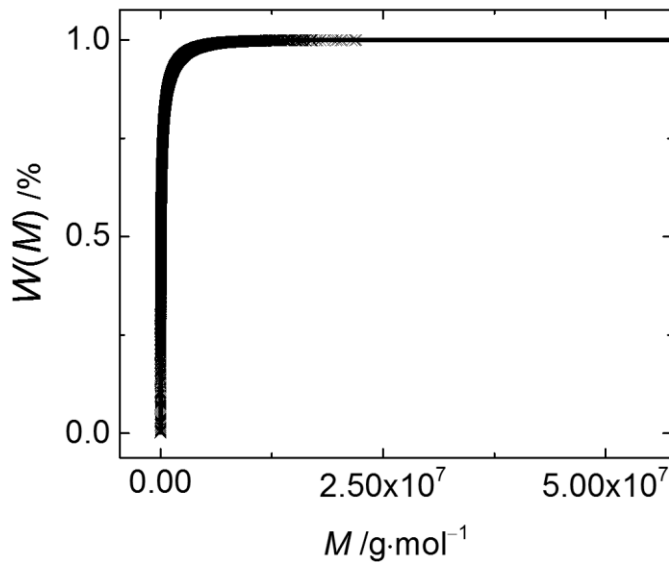


Abbildung 12: Beispiel für eine kumulative Massenfraktion  $W(M)$  anhand der oben gezeigten Daten. Die Linie entspricht interpolierten Punkten, die Originalpunkte sind als Kreuze (X) dargestellt.

Diese Daten lassen sich ohne größeren Fehler über lineare Interpolation auf die Datenpunkte des gewünschten  $\log(M)$ -Rasters überführen. Wird beispielsweise die  $\log(M)$ -Achse zwischen 0 und 8 auf 400 Punkte aufgeteilt, wäre  $d\log(M) = \frac{8}{400} = 0.02$  und die zu interpolierenden  $M$ -Werte:  $10^{0.02} = 1.047$ ,  $10^{0.04} = 1.096$ , ...,  $10^8$ . Wird diese Kurve abgeleitet, ergibt sich nach Gleichung (4-36)  $w(M)$ .

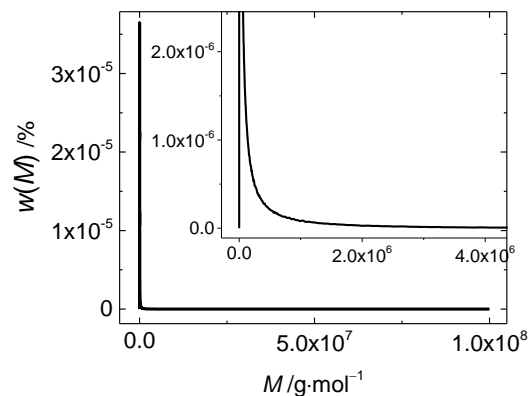


Abbildung 13: Beispiel für eine differentielle Molmassenverteilung  $w(M)$  anhand der bisher in diesem Abschnitt gezeigten Daten. Zur besseren Sichtbarkeit ist der entscheidende Bereich als Vergrößerung eingeschoben. Die niedrigen Werte für  $w(M)$  ergeben sich aus der Normierungsbedingung (4-35).

Durch Multiplikation jedes Datenpunktes mit  $M$ , Wechsel von  $M$  auf  $\log(M)$  und anschließender Normierung auf die Fläche 1 ergibt sich die  $w(\log(M))$ -Verteilung.

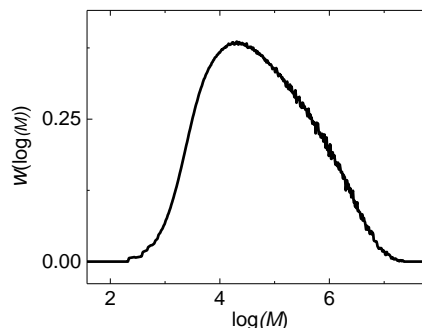


Abbildung 14: Beispiel für eine  $w(\log(M))$ -Verteilung über die Ableitung der kumulativen Massenfraktion nach  $\log(M)$  anhand der in diesem Abschnitt gezeigten Daten. Die sich aus dieser Auftragung ergebenden Mittelwerte sind  $M_n = 8200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Abweichung zum tatsächlichen Wert:  $-100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $M_w = 406900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Abweichung zum tatsächlichen Wert:  $+5500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Die auf diese Weise gewonnenen Molmassenverteilungen zeigen akzeptable Abweichungen der Mittelwerte und zeigen im dargestellten Beispiel geringes Rauschen. Je nach Datengrundlage kann aber sowohl im niedermolekularen- als auch im Hochmolekularen Bereich ein Rauschen durch stark unterschiedlich besetzte Kettenlängen auftreten. Sollen die daraus resultierenden Molmassenverteilungen mit experimentellen Verteilungen verglichen werden, ist zu beachten, dass eine typische GPC ohnehin keine einzelnen Kettenlängen auflösen kann. Eine Glättung der Simulationsdaten verbessert dann die Vergleichbarkeit. Einen guten Angriffspunkt für die Glättung bietet die kumulative Molmassenverteilung  $W(M)$  (siehe Abbildung 12), da die Verfälschung der Mittelwerte hier geringer ausfällt als bei der Glättung der Ableitung, also der Molmassenverteilung.

Im Fall von geschlossenen Verteilungen und Homopolymeren ist die Gleichung (4-28) ausreichend, um Kettenlängenverteilungen in Molmassenverteilungen  $w(\log(M))$  umzurechnen. Sobald nicht-besetzte Kettenlängen auftreten oder Copolymerisationen mit Monomeren unterschiedlicher Molmasse betrachtet werden, sollte

die Ableitung der kumulativen Molmassenverteilung vorgenommen werden, wie hier beschrieben.

## 4.5 Random Walk Simulationen

Die Ergebnisse aus dem kinetischen Monte Carlo Simulator beinhalten für jedes Molekül die Anzahl der Verzweigungen, welche über die Transfer-zum-Polymer-Reaktion erzeugt wurden, und damit formal LCBs sind.

Die Analytik mittels GPC/MALLS-Messung liefert ebenfalls eine Anzahl LCBs pro Molekül, allerdings werden hier nur jene Langkettenverzweigungen erfasst, welche buchstäblich *lang* sind. Bei der Entwicklung des kinetischen Modells der VDF / HFP / BDFE Polymerisation zeichnete sich ab, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen viele Verzweigungen, welche aus dem Transfer zum Polymer entstanden sind, nur wenige Monomereinheiten lang sind und damit in den experimentellen Daten nicht als Langkettenverzweigung erkannt werden.

Um experimentelle und simulierte Ergebnisse vergleichen zu können, wurde eine Random Walk Simulation entwickelt. Damit ist es möglich, statt der Zahl der LCBs, direkt den – der experimentell ermittelten Anzahl der LCBs zugrunde liegenden – Gyrationenplot ( $r_g$  über  $\log(M)$ ) zu vergleichen.

Bei einem Random Walk wird durch zufallsgesteuerten schrittweisen Aufbau eines Moleküls dessen Gestalt im Thetazustand nachgestellt. In einfachen Modellen kann dieser Aufbau auf einem Gitter geschehen, siehe Abbildung 15 mit dem Beispiel eines kubischen Gitters.

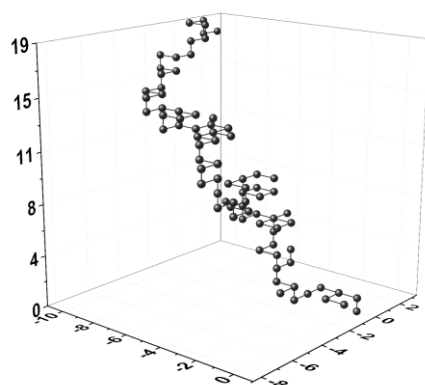


Abbildung 15: Beispiel für einen Random Walk auf einem kubischen Gitter



Der Schritt von einem Volumenelement zum benachbarten hat die Länge  $b$  und entspricht einem Polymersegment aus  $k$  Monomereinheiten. Aus einem Random Walk lässt sich der Gyrationradius auf zwei Wegen berechnen. Für Punktmassen auf einem kubischen Gitter ergibt sich bei  $N \gg 1$ :

$$r_g^2 = \frac{1}{6} \cdot b^2 \cdot N \quad (4-39)$$

Aus den  $N$  verteilten Punktmassen an den Positionen  $\vec{r}_i$  ergibt sich über den Abstand zum Masseschwerpunkt  $\vec{r}_s$

$$r_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i - \vec{r}_s|^2 \quad (4-40)$$

Der Masseschwerpunkt  $x_s$  auf einer Achse  $x$  berechnet sich nach

$$x_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^N m_i} \sum_{i=1}^N x_i \cdot m_i \quad (4-41)$$

mit  $m_i$ : Masse des  $i$ -ten Elements und  $x_i$ : Position des  $i$ -ten Elements auf der Achse  $x$ .

Analog dazu lassen sich die Punkte auf den beiden anderen Achsen berechnen, so dass ein Punkt im Raum berechnet werden kann.

Im Thetazustand sind Polymer-Polymer-Wechselwirkung und Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung gleich stark und gleichen sich aus, daher lässt sich dieser Zustand durch einen rein zufallsgesteuerten Aufbau nachstellen, ohne weitere Wechselwirkungen berücksichtigen zu müssen.

Mit analytischen Lösungen wie in Gleichung (4-39) lässt sich bei bekannten Parametern ein Wert für den Gyrationradius in Abhängigkeit der Anzahl der Langkettenverzweigungen finden, allerdings werden auf diese Weise keine Kurzkettenverzweigungen berücksichtigt und die – in der Simulation generierten und faktisch sehr kurzen – Langkettenverzweigungen unter Umständen falsch gewichtet. Aus diesem Grund basiert der verwendete Random Walk auf einem gitterfreien und selbstvermeidenden Perlenkettenmodell. Monomereinheiten werden also von aneinandergereihten Kugeln repräsentiert, welche frei in drei Raumrichtungen angeordnet werden können, sich dabei nicht überlappen, sondern immer nur tangieren dürfen. Als Parameter dienen die Durchmesser der Monomerkugeln für jeden Monomertyp sowie der minimale

Winkel, den drei aufeinander folgende Kugeln einnehmen müssen, in Abbildung 16 als Winkel  $\alpha$  gekennzeichnet.

Der Winkelrestriktionsparameter kann zwischen  $60^\circ$  und  $180^\circ$  gewählt werden. Unterhalb von  $60^\circ$  würde es bei gleich großen Kugeln zu einer Überlappung kommen und  $180^\circ$  bedeutet maximale Streckung.

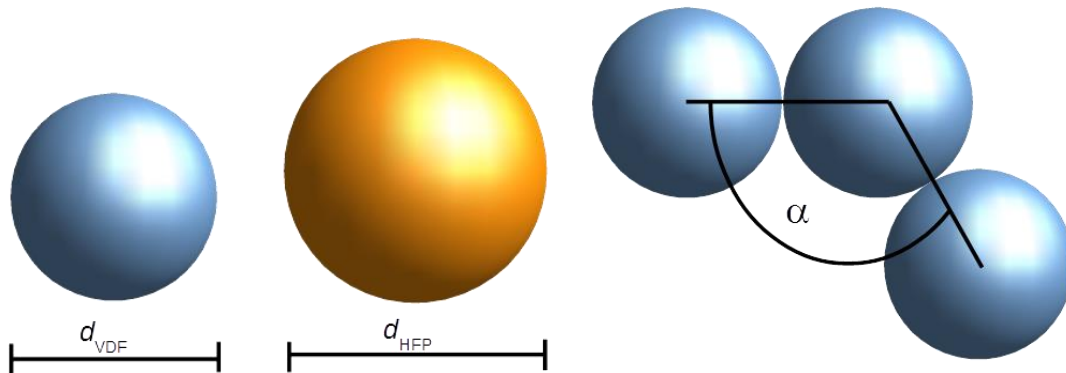


Abbildung 16: Parameter bei dem gewählten Random Walk: die Durchmesser der einzelnen Monomersorten sowie der minimal verwendete Winkel zwischen drei aufeinander folgenden Monomereinheiten  $\alpha$ .

Sind beide Parameter bestimmt, lässt sich bei Eingabe eines verzweigten Polymermoleküls ein Gyrationradius berechnen, aus dem gemäß Gleichung (4-13) ein Kontraktionsfaktor und damit gemäß Gleichung (4-14) eine Anzahl von LCBs berechnet werden kann. Diese Anzahl entspricht einer experimentell ermittelten Anzahl viel besser, da die kurzen LCBs nicht als solche gezählt werden. Für jede Molmasse lässt sich leicht eine lineare Referenz berechnen, indem alle Monomere ohne Berücksichtigung von Verzweigungen aufgebaut werden.

## 4.6 Parameteranpassung

Eine Parameteranpassung wurde einerseits für den Random Walk durchgeführt (Durchmesser der Monomerkugeln und minimaler Winkel) und andererseits bei der

Ermittlung passender kinetischer Parameter. Die kinetischen Parameter sollen temperaturabhängig angepasst werden und sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Gesuchte kinetische Parameter und deren erwarteter Wertebereich

Parameter	Einheit	Minimalwert	Maximalwert
$A_0(k_{t,\text{linear-linear}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^7$	$1.0\cdot 10^{12}$
$A_0(k_{t,\text{linear-MCR}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^6$	$1.0\cdot 10^{11}$
$A_0(k_{t,\text{MCR-MCR}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^5$	$1.0\cdot 10^{10}$
$A_0(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^4$	$1.0\cdot 10^8$
$E_A(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	20.0	40.0
$A_0(k_{bb})$	$\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^5$	$1.0\cdot 10^{13}$
$E_A(k_{bb})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	20.0	60.0
$A_0(k_{tr2P,\text{VDF}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^3$	$1.0\cdot 10^{10}$
$E_A(k_{tr2P,\text{VDF}})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	40.0	60.0
$A_0(k_{tr2P,\text{BDFE}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^3$	$1.0\cdot 10^{12}$
$E_A(k_{tr2P,\text{BDFE}})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	30.0	60.0

Die so zustande kommenden 11 Parameter spannen einen sehr großen Parameterraum auf, der sich aufgrund der ressourcenintensiven kinetischen Monte Carlo Simulation nicht in endlicher Zeit systematisch durcharbeiten lässt. Einen Ausweg würde der von R. Siegmann auf andere Aspekte des VDF/HFP Copolymerisationssystems angewandte<sup>[82]</sup> evolutionäre Algorithmus<sup>[83]</sup> bieten, bei dem die Werte aller Parameter einen „Chromosomensatz“ ergeben. Unterschiedliche Wertekombinationen ergeben unterschiedlich gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten, die Güte der Übereinstimmung wird als „Fitness“ gesehen. Die Anpassung erfolgt im Verlauf von „Generationen“, jede „Generation“ beinhaltet eine definierte Anzahl von „Individuen“. Nach den kinetischen Simulationen wird jeweils die „Fitness“ berechnet und ein definierter Anteil der fittesten übernommen. Die damit übernommenen Parametersätze werden „gekreuzt“ und „mutiert“, sodass die nächste Generation einerseits durch die „Mutationsrate“ eine zufallsgesteuerte Änderung erfährt und andererseits durch das „Kreuzen“ eine neue Mischung aus den bewährten Parametersätzen der letzten Generation.

Damit dieser Algorithmus gut funktioniert, werden typischerweise Populationsgrößen von mehreren Hundert Individuen verwendet. Weil aber für die Bestimmung der „Fitness“ auf Daten von vier Experimenten zurückgegriffen wird, müssen für jedes „Individuum“ vier volle kMC-Simulationen durchlaufen. Durch den hohen Speicherbedarf von einer einzelnen Simulation wäre die parallele Simulation von mehreren Hundert Individuen nicht möglich gewesen.

Stattdessen wurde der Metropolis-Hastings-Algorithmus<sup>[84]</sup> verwendet. Dieser ebenfalls stochastische Algorithmus vergleicht bei jedem Iterationsschritt das Fehlerquadrat  $f_{\text{test}}^2$  eines aktuellen Parametersatzes  $\vec{P}_{\text{test}}$  mit dem Fehlerquadrat  $f_{\text{ref}}^2$  eines Referenzparametersatzes  $\vec{P}_{\text{rev}}$ . Es wird von einem definierten Parametersatz  $\vec{P}_{\text{start}}$  mit bekanntem Fehlerquadrat  $f_{\text{start}}^2$  ausgegangen und zufallsgesteuert ein neuer Parametersatz  $\vec{P}_{\text{test}}$  erzeugt. Mit diesem werden Simulationen durchgeführt und die Ergebnisse anhand des Fehlerquadrats  $f_{\text{test}}^2$  bewertet. Im Fall einer Verbesserung wird der getestete Parametersatz  $\vec{P}_{\text{test}}$  als neuer  $\vec{P}_{\text{rev}}$  übernommen. Im Fall einer Verschlechterung kann der Parametersatz trotzdem übernommen werden, falls das Hastingskriterium erfüllt ist: Mittels einer Zufallszahl  $r \in \{0..1\}$  wird die relative Verschlechterung bewertet, wenn (4-42) wahr ist, wird der Testparametersatz übernommen.

$$\frac{f_{\text{ref}}^2}{f_{\text{test}}^2} > r \quad (4-42)$$

$\vec{P}_{\text{rev}}$  wird auf die Werte von  $\vec{P}_{\text{test}}$  gesetzt und zufallsgesteuert ein neuer Parametersatz  $\vec{P}_{\text{test}}$  generiert.

Für jeden im Satz enthaltenen Parameter ist ein Bereich hinterlegt, in dem die erzeugten Werte liegen dürfen, sowie eine Information zu signifikanten Stellen. Ein neuer Parameter wird zufällig aus dem definierten Bereich gewählt, anschließend wird über eine gaußsche Dichtefunktion gewichtet per Zufallszahl entschieden, ob der neue Wert in Form des nächsten Schrittes in der Markovkette getestet wird.

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (4-43)$$

mit  $\sigma^2$ : Varianz (Breite der Kurve) und  $\mu$ : Erwartungswert (Lage des Maximums)

In Abbildung 17 ist ein Beispiel anhand eines Parameters (Durchmesser einer VDF-Kugel) mit Wertebereich zwischen 1.50 und 2.22 gegeben, der Startwert ist 1.80.

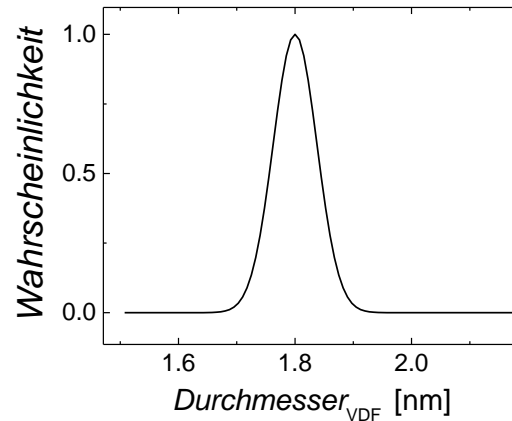


Abbildung 17: Beispiel für die Wahrscheinlichkeiten bei der Erzeugung eines neuen Parameterwertes mit dem ist-Wert von 1.8 nm bei einem  $\sigma$  von 0.05.

Für einen neuen Wert  $x$  zwischen 1.50 und 2.22 wird die Wahrscheinlichkeit berechnet und mit der Wahrscheinlichkeit bei  $x=1.80$  ins Verhältnis gesetzt, sodass sie zwischen 0 und 1 liegt. Über eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 wird entschieden, ob der neue Parameter für den nachfolgenden Test verwendet wird.

Alle Parameter sind reale Zahlen, die auf den verwendeten Rechnern mit 64 Bit dargestellt werden: 1 Bit für das Vorzeichen, 11 Bit für den Exponenten und 53 Bit für die Mantisse (die Zifferstellen vor dem Exponentialausdruck). Daraus ergibt sich eine maximale Anzahl von  $53 \cdot \log(2) \approx 15.955$  signifikanten Stellen, was wesentlich genauer ist als die Genauigkeit der experimentellen Daten. Damit nur solche Parameteränderungen durchgeführt werden, welche auch eine messbare Änderung des Fehlerquadrats ergeben können, ist für jeden Parameter die Anzahl der signifikanten Stellen hinterlegt und nach jeder Generierung eines neuen Parameters wird dieser nur für den nachfolgenden Test verwendet, wenn die Änderung im signifikanten Bereich liegt.

Mit dieser Weise der Parameteränderung lässt sich der Anpassungsalgorithmus als ein genetischer Algorithmus mit einer Populationsgröße von 1 auffassen, der Parameter  $s$  beschreibt in Analogie zum evolutionären Algorithmus den Mutationsdruck.

## 5 Experimentelle Grundlagen

### 5.1 Verwendete Geräte und Verfahrensweisen

#### 5.1.1 Hochdruckapparatur

Um die verschiedenen gasförmigen, teilweise auch flüssigen und festen Komponenten für einen Hochdruckversuch zu dosieren und mit dem gewünschten Druck in die Hochdruckzelle zu befördern, wird ein Hochdruckaufbau<sup>[85]</sup>, wie in Abbildung 18 schematisch dargestellt, verwendet.

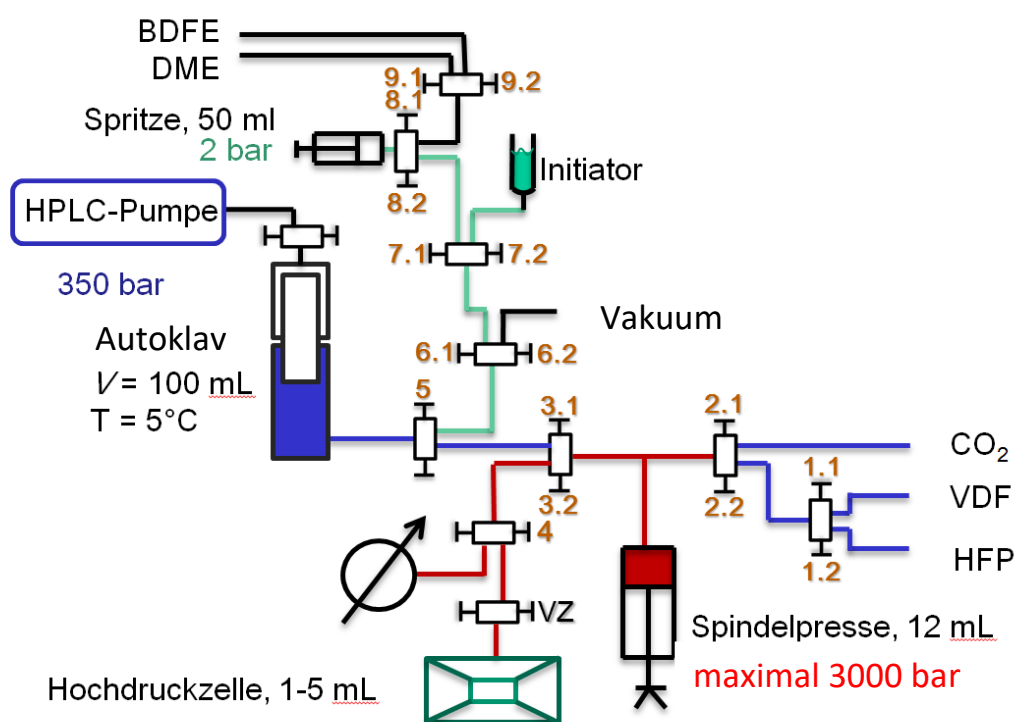


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Hochdruckaufbaus. Die jeweiligen Druckbereiche der einzelnen Zweige sind farblich markiert.

Der dargestellte Autoklav dient zum Homogenisieren der Reaktionsmischung und ist durch einen Kryostaten auf 5 °C temperiert, um einer Polymerisation im Mischautoklaven vorzubeugen. Im Fall des verwendeten Initiators Dibenzoylperoxid wird eine Lösung in Aceton über den Trichter in den evakuierten Autoklaven gegeben (Ventile 7.2, 6.1 und 5 offen), anschließend wird das Aceton durch Anlegen eines Vakuums (Ventile 5 und 6.2 offen) entfernt, der Initiator bleibt zurück. Die gewünschte Menge des Comonomers (BDFE) wird jetzt über die 50 mL Spritze aufgenommen (Ventile

9.2 und 8.1 offen) und in den evakuierten Mischautoklaven eingeleitet (Ventile 8.2, 7.1, 6.1 und 5 offen). Diese Zugabe lässt sich wiederholen, nach der Zugabe von 100 mL Comonomer muss der Kolben der Dosierspritze aktiv gegen den Druck im Inneren bewegt werden.

Im Mischautoklaven befinden sich jetzt Initiator und Comonomer bei einem Druck zwischen 0 und 2 bar, je nach Menge des Comonomers. VDF, HFP und das CO<sub>2</sub> werden jetzt über die Spindelpresse dosiert (Für VDF: Ventile 1.1 und 2.2 offen) und in den Mischautoklaven gegeben (Ventil 3.1 offen), indem die Spindelpresse hereingedreht wird. Der Mischautoklav hat jetzt ein Volumen von 100 mL und typischerweise einen Druck von ca. 10 bar. Über eine HPLC Pumpe wird jetzt Heptan in die obere Kammer gepumpt, sodass der Stempel heruntergedrückt und das Volumen der Reaktionsmischung verringert wird, bis ein Druck von ca. 400 bar erreicht ist. In diesem Zustand wird ca. 20 Minuten gerührt, dann wird die Reaktionsmischung in die optische Hochdruckzelle und in die aufgedrehte Spindelpresse gegeben (Ventile 3.1, 3.2, 4 und VZ offen). Sobald die HPLC Pumpe den Druck auf 400 bar geregelt hat, wird der Druck mittels der Spindelpresse bis zum gewünschten Wert erhöht (Ventile 3.3, 4 und VZ offen).

### 5.1.2 Optische Hochdruckzelle

Um die Reaktion bei den verwendeten Temperaturen und Drücken mit in-line- Spektroskopie verfolgen zu können, wurden optische Hochdruckzellen wie in Abbildung 19 als Schnitt gezeigt, verwendet. Der Zellkörper (Werkstoff RGT 601, Werkstoffnummer 2.4668, Arbed Saarstahl) ist hohlzylindrisch (Länge: 100 mm, Außendurchmesser: 80 mm, Innendurchmesser: 22 mm). Die Abdichtung des Innenraumes wird durch konische Stempel (Abbildung 4.1 / 5), Werkstoff RGT 12, Werkstoffnummer 2.4969) realisiert, die durch Flansche (Abbildung 19 / 2), Werkstoffnr. 2.4668) mit jeweils sechs Schrauben (Abbildung 19 / 1), Werkstoffnr. 2.4969) an den Zellkörper gepresst werden. Die Öffnungswinkel der Konen betragen 78°, die der Stempel 75°, so dass die Innenkante des Zellkörpers gegen die Fläche des Stempels dichtet. Durch Kombination von unterschiedlich langen Stempeln kann die optische Schichtlänge variiert werden (ca. 2 - 15 mm). Zum Anschluss von Hochdruckkapillaren (Außendurchmesser ¼ Zoll, Autoclave Engineers) und zum Anschluss des Temperaturfühlers (Abbildung 19 / 6) stehen vier Bohrungen (1.5 mm Durchmesser) mit ¼ Zoll-

Gewinde zur Verfügung. Eine detaillierte Beschreibung wird von Buback<sup>[68]</sup> und Hinton<sup>[86]</sup> gegeben.

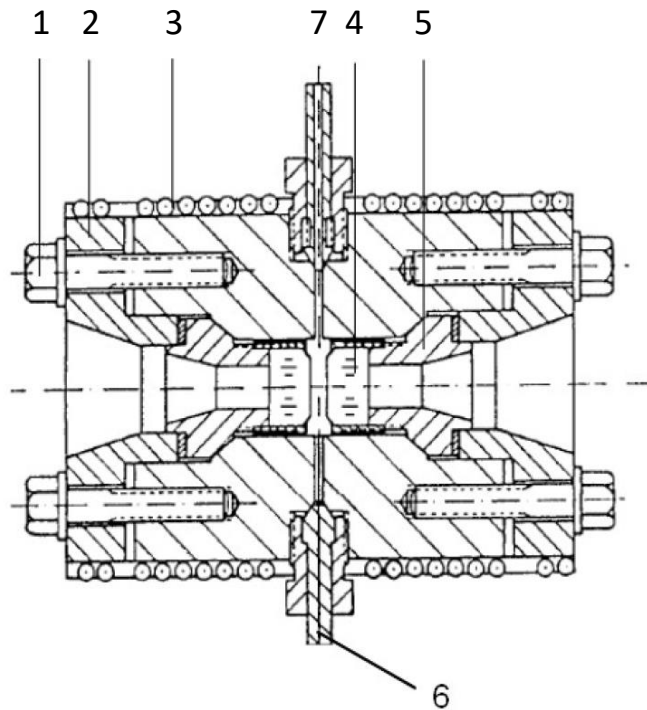


Abbildung 19: Optische Hochdruckzelle<sup>[87]</sup> mit markierten Bestandteilen: Schrauben (1), Flansch (2), Heizmantel (3) optisches Fenster (4), Stempel (5), Thermoelement (6) und Kapillare (7)

Nicht benötigte Kapillarbohrungen werden durch Blindstopfen verschlossen. Um die Position der Zelle im Spektrometer justieren zu können, kann an einem der Flansche eine Halterungsvorrichtung angebracht werden. Diese besteht aus einer Metallplatte mit Aussparung im Bereich der Hochdruckfenster, die auf eine Halterung im Spektrometer passt. An der Halterungsplatte sind ein Tragegriff sowie drei Warmgeräte-Steckdosen für den Anschluss des Heizmantels montiert. Die optischen Fenster (Abbildung 19 / 4, Durchmesser: 18 mm, Höhe: 10 mm, Korth Kristalle GmbH) wurden in zwei Ausführungen verwendet: Für die Messung der HFP Konzentration wird polykristallines Silizium verwendet, das im Bereich von 6667 bis 1539  $\text{cm}^{-1}$  optisch transparent ist. Für die Konzentrationsbestimmung von VDF werden Fenster aus Saphir verwendet, die im Bereich 2500 bis 50000  $\text{cm}^{-1}$  optisch transparent sind. Die Fenster werden mit Überwurfkappen an den Auflageflächen der Stempel fixiert, zum Ausgleich von Unebenheiten wird eine 12  $\mu\text{m}$  dicke Polyvinylalkohol-Folie



zwischen Fenster und Stempel gelegt. Nach dem Poulter-Prinzip ist der Übergang Fenster/Stempel selbstdichtend, an der Auflagefläche herrscht ein um das Verhältnis von Gesamtfläche zu unterstützter Fläche erhöhter Druck gegenüber dem Innendruck<sup>[68]</sup>.

### 5.1.3 GPC Anlage

Anfangs wurde eine GPC Anlage mit universeller Kalibrierung verwendet, bestehend aus dem Kombinationsgerät GPCMax (Pumpe, Degasser, Autosampler), dem RI Detektor RI VE-3580 und dem On-Line Viskosimeter Viscotek 270, jeweils von der Firma Malvern. Es wurden zwei PSS GRAM Säulen mit 100.000 Å Porengröße, eine PSS GRAM Säule mit 10.000 Å Porengröße sowie eine Vorsäule verwendet. Als Lösungsmittel diente 1,1-Dimethylacetamid (DMAc) mit 1g LiBr pro Liter DMAc. Für die Auswertung mit universeller Kalibrierung wurden dem für die Probenpräparation verwendeten Lösungsmittel 3 vol% Toluol als interner Standard zugesetzt.

Diese Anlage wurde um einen UV-Detektor Hitachi L4200 und den MALLS-Detektor Dawn Helios von Wyatt erweitert, welcher über Eingangskanäle die Signale aller Detektoren sammelt und an die Auswertesoftware Astra überträgt. Für die endgültigen Messungen wurde das Kombinationsgerät GPCMax durch eine isokratische Pumpe Agilent 1260, einen Degasser von PSS und den Autosampler Marathon Basic Plus ersetzt.

### 5.1.4 GPC Probenpräparation

Alle Proben für den Aufbau mit Dualdetektion wurden über Nacht in DMAc mit 3 vol% Toluol gelöst und über einen Spritzenfilteraufsatz mit 0.45 µm Porengröße filtriert. Die Proben für die MALLS-Detektion wurden über Nacht in DMAc mit 1g/L LiBr gelöst und über einen Spritzenfilteraufsatz mit 0.2 µm Porengröße filtriert. Dabei wurde ein Fluss von ca. 1 Tropfen pro Sekunde gewählt, um starke Scherkräfte zu vermeiden, durch die Polymerelemente gespalten werden könnten. Auch die Probenkonzentration spielt bei den MALLS-Messungen eine maßgebliche Rolle bei der Bestimmung des Brechungsindexinkrements  $dn/dc$ . Während des Filtrierens stellt sich ein Gleichgewicht vor der Membran ein, sodass in den ersten Tropfen eine verminderte Polymerkonzentration vorherrschen kann. Aus diesem Grund wurden stets

5 mL DMAc beim Ansetzen jeder Probe verwendet und die ersten 2 mL während des Filtrierens verworfen.

#### 5.1.5 FT-IR Spektrometer und Spektrenauswertung

Für die In-Line FT-IR Messungen wurde ein Bruker Vertex 70 Spektrometer mit verschiedenen Konfigurationen verwendet. Für den NIR-Bereich wurde ein flüssigstickstoffgekühlter Indiumantimonid (InSb) Detektor in Kombination mit Halogenlampe und  $\text{CaF}_2$  Strahlteiler verwendet, für den IR-Bereich ein bei Raumtemperatur betriebener Detektor auf Basis von *deuteriertem L-Alanin-dotiertes Triglycinsulfat* (DLaTGS) in Kombination mit Globarlampe und KBr Strahlteiler.

Die Konzentration des VDFs in der Zelle wurde über die integrierte Absorbanz des Peaks bei  $6303\text{ cm}^{-1}$  bestimmt, welcher dem ersten Oberton der  $\text{CH}_2$  Streckschwingung zugeordnet wird. Der Peak wird in Richtung niedriger Wellenzahlen von PVDF überlagert, welches im Laufe der Reaktion entsteht. Die Peakhälfte in Richtung hoher Wellenzahlen enthält ein Signal von  $\text{CO}_2$ , welches sich rechnerisch gut berücksichtigen lässt, sodass nur diese Hälfte des Peaks integriert wird, zwischen  $6414.7\text{ cm}^{-1}$  und  $6303\text{ cm}^{-1}$ . Als Basislinie wird eine horizontale Linie auf der Höhe des Spektrums bei  $6414.7\text{ cm}^{-1}$  verwendet. Das Signal des  $\text{CO}_2$ s überlagert das VDF-Signal und muss abgezogen werden, um eine korrekte VDF-Konzentration zu berechnen. Bei vollem VDF-Umsatz bleibt im Integrationsbereich nur das  $\text{CO}_2$  Signal übrig und der Wert des Integrals kann von allen vorherigen Spektren abgezogen werden.

Analog dazu wurde der HFP-Gehalt über ein Peak bei  $2095\text{ cm}^{-1}$  ermittelt. Auch hier wurde die Halbbande von  $2120\text{ cm}^{-1}$  bis  $2095\text{ cm}^{-1}$  integriert und als Basislinie eine horizontale Linie auf der Höhe des Spektrums bei  $2120\text{ cm}^{-1}$  verwendet.

Die Bestimmung der HFP Konzentration gestaltet sich schwieriger, da die Durchlässigkeit der Zelle mit Fenstern und Probenvolumen im Wellenzahlbereich um  $2120\text{ cm}^{-1}$  sehr gering ist und das Signal selbst bei optimalen Bedingungen ab einer Schichtdicke von 15 mm stark verrauscht ist.

## 5.2 Verwendete Chemikalien

Die Monomere Vinylidenfluorid (99%), Hexafluorpropen (99%) und 2-Brom-1,1-Difluorethylen (99%) sowie der perfluorierte Divinylether 1,1,2,2,3,3-Hexafluor-1,3-bis[(trifluorvinyl)oxy]propan wurden von 3M /Dyneon bezogen und ohne Aufreinigung verwendet.

Kohlendioxid (>99.995 %, Westfalengas) wurde ohne Aufreinigung eingesetzt.

Dimethylether (>99%, Aldrich) wurde ohne Aufreinigung eingesetzt.

Als Initiatoren wurden Dibenzoylperoxid (BPO) und *tert*-Butylperoxy-2-Ethylhexanoat (*tert*-Butylperoxyoctanoat, TBPO) von Akzo Nobel (Trogonox21 C70) 70% in Mineralöl ohne Aufarbeitung verwendet.

Das als Lösungsmittel in der GPC verwendete *N,N*-Dimethylacetamid (Acros, 99%) wurde ohne Aufreinigung verwendet, bzw. nach Gebrauch redestilliert. Das ebenfalls verwendete *N*-Methylpyrrolidon (Roth,  $\geq 99.8\%$ ) wurde ohne Aufreinigung verwendet. Ebenfalls ohne Aufreinigung wurde das Lithiumbromid (Riedel,  $\geq 99\%$ ) verwendet.

Als Druckmedium im Mischautoklav wurde *n*-Heptan (VWR, 99%) verwendet.

## 5.3 Verwendete Computerressourcen

Genutzt wurde die Compute Cloud CALLEO der Firma Transtec. Diese besteht aus zwei Servern mit je zwei Intel Xeon E5-2670 CPUs mit je 8 Kernen bei 2.6 GHz und 256 GB RAM, im Folgenden „große Knoten“ genannt, sowie vier Server mit je zwei Intel Xeon E5-2620 CPUs mit je 8 Kernen bei 2.2 GHz und 64 GB RAM, im Folgenden „kleine Knoten“ genannt. Die Geräte wurden vom Rechenzentrum der TU Clausthal in Form von virtuellen Maschinen (VMs) zur Verfügung gestellt. Die Virtualisierung ist eine Schicht zwischen der Hardware und jenen Betriebssystemen, in denen die Anwendersoftware läuft. Auf der Computerhardware läuft also ein Betriebssystem, das fast beliebig viele virtualisierte Betriebssysteme zur Verfügung stellt. Im Fall von vielen Anwendern mit geringem Ressourcenbedarf ist dieses Feature günstig, im Rahmen dieser Arbeit lag der gegenteilige Fall vor, daher wurde auf je einem der Server auch nur genau ein Betriebssystem verwendet. Weil die Virtualisierungsschicht trotzdem immer vorhanden ist und das Gastbetriebssystem auch Arbeitsspeicher verbraucht, standen netto nur 250 von 256 GB bzw. 59 von 64 GB Arbeitsspeicher zur Verfügung. Als Betriebssystem kam CentOS 6.4 zum Einsatz.

## 6 Softwarekonzepte

### 6.1 Kinetische Monte Carlo Simulationen mit mcPolymer

Die Implementation des kinetischen Monte Carlo Algorithmus in Form des Programms mcPolymer erfolgte ab 2008 von Drache und Drache<sup>[55]</sup> und wurde zu diesem Zeitpunkt mit Schwerpunkt auf kontrolliert radikalischer Polymerisation entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Entwicklungsfokus in Richtung Verzweigung verlagert. Für die Entwicklung der Konzepte wurden Anregungen von M. Drache aufgenommen und die Entwicklung des Programmcodes gemeinsam vorangetrieben. Um Verzweigungen abbilden zu können, unterscheidet mcPolymer zwischen Spezies, Polymeren und Fragmenten. Spezies können niedermolekular (z.B. Monomer, Initiator, Überträger) oder makromolekular (wachsende oder tote Ketten) sein. Ein Polymer besteht aus mindestens einem Fragment. Das Fragment als kleinste polymere Einheit enthält folgende Informationen: Anzahl aller beinhalteten verschiedenen Monomere und die Anzahl der Kurzkettenverzweigungen. Terminieren beispielsweise zwei ein-fragmentige Polymere über Kombination, entsteht ein neues Polymerobjekt, welches die Information über die beiden enthaltenen Fragmente und deren Verknüpfungsart, also Kombination, enthält.

Wie bei der Software PREDICI können bei mcPolymer Reaktionsvorlagen verwendet werden, bei denen die Spezies von Edukten und Produkten sowie, ein Geschwindigkeitskoeffizient eingetragen werden müssen. Beispiele für bereits vorhandene Vorlagen sind Initiierung, Propagation, Terminierung und allgemeine Reaktionen wie „Polymer plus niedermolekularer Reaktant reagieren zu Polymer und niedermolekularem Reaktanten anderer Spezies“.

Neu entwickelt wurden die Reaktionstemplates für Transfer zum Polymer, LCB-bildende Wachstums- und Terminierungsreaktionen, sowie für die Entstehung von Kurzkettenverzweigungen.

Der mcPolymer Simulator besteht aus einem Kernprogrammteil, der in C++ geschrieben ist. Hier sind neben dem kinetischen Monte Carlo Algorithmus die Handhabung der makromolekularen Spezies sowie alle Analysefunktionen untergebracht. Die Übergabe von Modellen (Reaktanten, Reaktionen und Koeffizienten, Reaktionsdauer, Temperatur und Druck) und Simulationsparametern (Zeitraaster  $dt$ , Teilchenzahl  $n_{sx}$ ) an den Kern erfolgt über eine Modelldatei, die von einer Zwischenschicht -

Scripts in der Sprache TCL - aufbereitet und an das Kernprogramm weitergegeben wird. Für die technische Umsetzung wird der TCL Interpreter an die Binärdatei von mcPolymer gelinkt. Damit verhält sich das Programm mcPolymer beim Starten genau wie ein TCL-Shell („Eingabeaufforderung“ von TCL), welche um die Befehle für die kinetische Monte Carlo Simulation erweitert wurde. Beispielsweise kennt die Sprache TCL den Befehl „expr“ gefolgt von 3 Argumenten, um eine einfache Rechenoperation auszuführen. „expr 7 \* 6“ liefert das Ergebnis 42. Die Erweiterung enthält Befehle wie „initSim“, um die Initialisierung des Simulators zu starten oder um einen kinetischen Koeffizienten während der Simulation zu ändern: „setk“ gefolgt von den Argumenten „Nummer des gewünschten Koeffizienten“ sowie „neuer Wert“.

Innerhalb der TCL – Zwischenschicht, in Abbildung 20 grau unterlegt, werden auch die Ergebnisse aufbereitet. Direkte Ergebnisse der kMC-Simulationen sind die zeitlichen Verläufe aller beteiligten Spezies und Kettenlängenverteilungen beliebiger polymerer Spezies. Des Weiteren können alle virtuell erzeugten Polymermoleküle, oder wahlweise eine Untermenge, in Dateien geschrieben werden. Die ausgegebenen Moleküle enthalten alle vorhandenen Informationen: Ein Verbindungsschema, das angibt, welche Fragmente auf welche Weise verbunden sind sowie die genaue Zusammensetzung jedes einzelnen Fragmentes. Die Information zu polymeren Spezies kann auch komprimiert in Form einer Kettenlängenverteilung ausgegeben werden. In dieser Darstellung sind alle generierten Polymermoleküle nach Polymerisationsgrad sortiert. Neben der Anzahl wird für jeden Polymerisationsgrad die Summe der Kurz- und Langkettenverzweigungen sowie die Summe der einzelnen Monomertypen gespeichert.

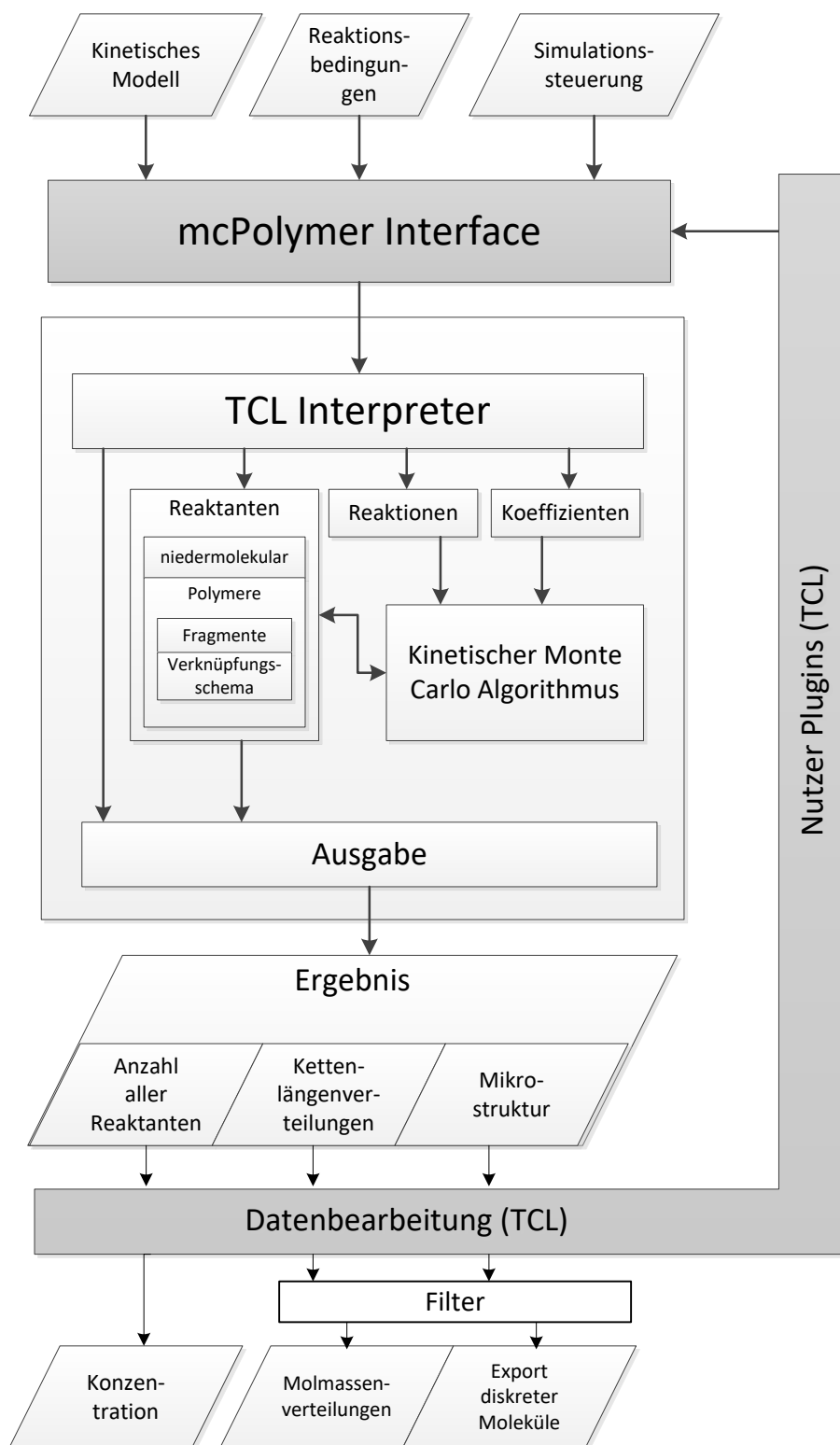


Abbildung 20: Übersicht über Programmteile und Funktionen von mcPolymer

Von der TCL-Zwischenschicht aus wird die kinetische Simulation gestartet. Diese läuft bis zum Erreichen eines vorgegebenen Zeitschritts ( $dt$ ) und übergibt die Kon-

trolle wieder an die Zwischenschicht, sodass aktuelle Konzentrationen gespeichert werden, Analysen zum Erstellen von Molmassenverteilungen ausgelöst werden können oder Plug-Ins ausgeführt werden können, um beispielsweise die Koeffizienten an geänderte Temperaturen und Drücke anzupassen.

Bereits seit der Ursprungsversion von 2012 ist das Konzept einer selektiven Neuberechnung von Reaktionswahrscheinlichkeiten umgesetzt. Die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion ändert sich mit der Konzentration ihrer Edukte bzw. ihres Edukts. Terminieren beispielsweise zwei wachsende Ketten, ändern sich die Wahrscheinlichkeiten aller Reaktionen, an denen diese wachsenden Ketten beteiligt sind. Alle übrigen Reaktionswahrscheinlichkeiten müssen nicht neu berechnet werden. Eine Abhängigkeitstabelle beschreibt, welche Reaktion sich auf welche anderen Reaktionen auswirkt, nach der Ausführung der Reaktion werden nur jene Wahrscheinlichkeiten neu berechnet, die betroffen sind. Besonders bei Modellen mit sehr vielen Reaktionen bietet dieses Verfahren eine starke Beschleunigung.

#### 6.1.1 Handhabung von polymeren Objekten

Die effiziente Verwaltung von großen Mengen polymerer Objekte im Arbeitsspeicher ist kritisch für das Ausführen einer kinetischen Monte Carlo Simulation mit dem gewählten Detailgrad. Zielstellung ist es dabei, jede Änderung an polymeren Objekten möglichst schnell und mit möglichst wenig Speicherbedarf auszuführen. Das wurde seit der ursprünglichen Version von 2012 folgendermaßen umgesetzt:

Jede Spezies besteht aus einer Auflistung der zugeordneten Polymerelemente. Für die Verwaltung der Auflistung wird die Vektorklasse aus der C++ Standard Template Library (STL) verwendet. Die Auflistung beinhaltet aber nicht die Daten von polymeren Objekten, sondern deren Adressen im Arbeitsspeicher. Das ermöglicht einen viel schnelleren Wechsel der zu einem Molekül zugeordneten Spezies, da nicht alle Daten, welche das Polymerelement beschreiben, umkopiert werden müssen, sondern lediglich die Adresse des Moleküls. Besonders häufig tritt im Modell die Kreuzpropagation auf, also das Wachstum einer Kette mit Wechsel der Endgruppe.

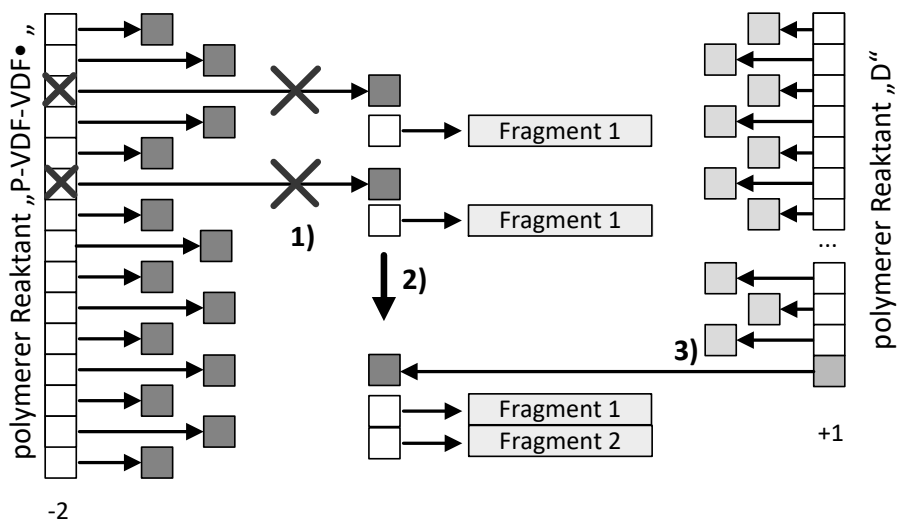


Abbildung 21: Beispielhaftes Schema zur Handhabung von Polymerobjekten

Am Beispiel der Terminierung ist die Handhabung in Abbildung 21 dargestellt. Die Zuordnung zweier Polymerobjekte zu der Spezies „P-VDF-VDF“ wird aufgehoben (1), anschließend wird der Inhalt des zweiten ausgewählten Objekts (hier aus nur einem Fragment bestehend) mit entsprechender Verknüpfung an das erste Objekt angehängt und das zweite Objekt gelöscht (2). Schließlich wird das neue Objekt der Spezies totes Polymer, „D“ zugeordnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Simulator um das Konzept der Fragmente erweitert, Polymere Moleküle können damit statt ausschließlich in linearen Ketten auch in verzweigten Strukturen vorliegen. Die polymeren Objekte (Abbildung 21: Quadrate) beinhalten jetzt statt der Anzahl der eingebauten Monomere ausschließlich den Verweis auf die enthaltenen Fragmente und deren Verknüpfungsschema (siehe nächster Abschnitt: 6.1.2). Die Information zur in den Fragmenten enthaltenen Anzahl von eingebauten Monomeren sowie den Kurzkettenverzweigungen sind für jedes Fragment gespeichert.

### 6.1.2 Darstellung von Polymerarchitektur

Ziel des kMC-Ansatzes ist es, Verzweigungsstrukturen simulieren zu können. Die Auflösung, mit der dies geschieht, ist durch die Computerressourcen begrenzt. Beispielsweise wäre es für das gewählte Modell nicht möglich, die Position jedes ein-



zernen Monomers in jedem erzeugten Polymermolekül zu speichern. Als guter Kompromiss wurde das Konzept der Fragmente eingeführt:

- Jedes Polymermolekül besteht aus mindestens einem Fragment.
- Jedes Polymermolekül ist genau einer Spezies zugeordnet.
- Fragmente sind auf verschiedene Weisen miteinander verknüpft.
- Der Verknüpfungstyp spiegelt einerseits das Verzweigungsschema wider und kann andererseits benutzt werden, um zwischen verschiedenen Reaktionen zu unterscheiden, welche zum gleichen Verzweigungsschema führen.
- Für jedes Fragment ist die Anzahl der enthaltenen Monomertypen sowie die Anzahl der enthaltenen SCBs gespeichert.
- Ein Connect enthält jeweils die Verweise auf zwei oder drei verbundene Fragmente sowie einen Verknüpfungstypen, folgende sind definiert:
  - 0: Terminierung – Ende-zu-Ende-Verbindung zweier Fragmente, entstanden aus der Terminierung durch Kombination zweier wachsender Ketten.
  - 1: LCB – Mitte-zu-Ende-Verknüpfung zweier Fragmente, entstanden aus der Propagation eines MCRs oder durch die Terminierung mit einer wachsenden Kette. „Mitte“ meint hier nicht die exakte geometrische Mitte, sondern eine zufällige Position auf der Kette.
  - 2: Vernetzungspunkt – Entstanden durch 1.) Erzeugung eines Makromonomers durch Einbau eines Vernetzers in ein Polymer und 2.) Einbau eines Makromonomers in eine wachsende Kette. Formal werden hier drei Fragmente miteinander verknüpft: das vernetzerhaltige Fragment des Makromonomers mit dem „hereingewachsenen Fragment“ und dem anschließend wieder „herausgewachsenen Fragment“.
  - 4: LCB – Mitte-zu-Mitte-Verknüpfung zweier Fragmente, entstanden aus der Terminierung von zwei MCRs, welche aus intermolekularem Transfer zum Polymer entstanden sind.
  - Der fehlende Typ 3 ist der Entwicklungsgeschichte geschuldet.

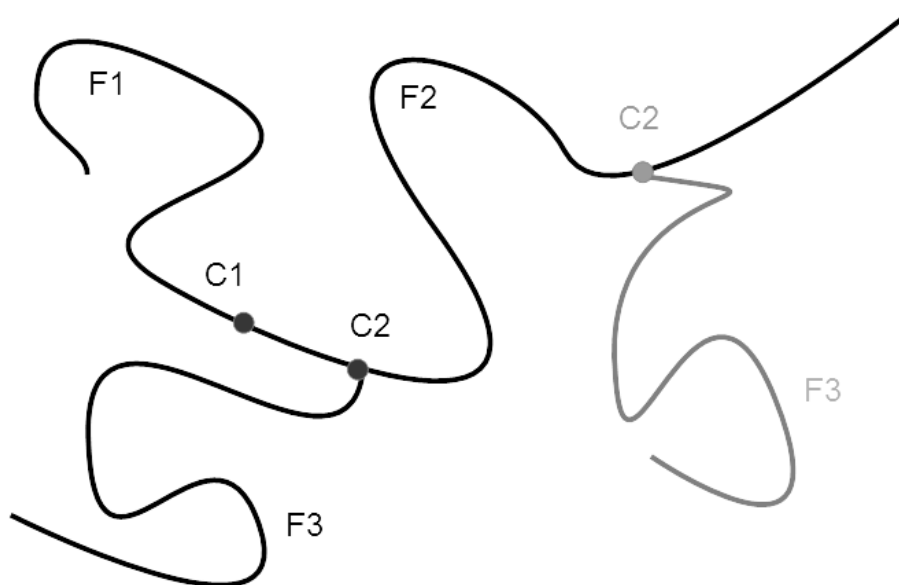


Abbildung 22: Beispiel für ein Verbindungsschema. Fragment F1 und F2 sind über den Connect C1 verknüpft mit dem Typ 0 (Terminierung). Fragment F3 ist über den Connect C2 (Typ 1: LCB) mit dem Fragment F2 verknüpft. Nicht gespeichert ist die Information, an welcher Position innerhalb des Fragmentes F2 die Verknüpfung mit F3 vorliegt.

Auf diese Weise wird im Fall von LCBs nicht die genaue Position innerhalb des „getroffenen“ Fragments erfasst. In Abbildung 22 ist beispielhaft ein Polymer gezeigt, das grau dargestellte Fragment F3 soll die unbekannte Position innerhalb von Fragment F2 veranschaulichen. Der Inhalt der dargestellten Connects ist in Tabelle 3 gezeigt.

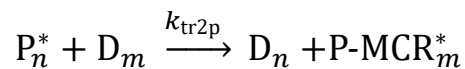
Tabelle 3: Die zu Abbildung 22 gehörenden Connect-Informationen

Connect	Erstes Fragment	Zweites Fragment	Drittes Fragment	Verbindungstyp
C1	F1	F2	-	0
C2	F2	F3	-	1

Anhand der Definition „erstes Fragment“ und „zweites Fragment“ ist im Connect die Information gespeichert, welches der beiden Fragmente in der Transfer-zum-Polymer-Reaktion ausgewählt wurde.

### 6.1.3 Intermolekularer Transfer zum Polymer und das Konzept der Transferspezies

Die Simulation der Transfer-zum-Polymer-Reaktion unterscheidet sich bei der Umsetzung in einem Simulator von anderen Reaktionen, da einerseits die Reaktionsrate bzw. Reaktionswahrscheinlichkeit bestimmt werden muss und andererseits ein konkretes Molekül (bzw. eine bestimmte Stelle in einer Verteilung) für die Reaktion ausgewählt werden muss. Greift eine wachsende Kette  $P_n^*$  der Länge  $n$  eine tote Kette  $D_m$  der Länge  $m$  an,



hängt die Reaktionsrate  $R$  von der Konzentration in  $D$  „eingebauter“ Monomere  $M_{tr}$  ab. Im Fall einer Homopolymerisation ergibt sich bei einem Polymerisationsgrad  $DP$

$$R = \frac{d}{dt} [P_n^*] = k_{tr2p} \cdot [P_n^*] \cdot DP \cdot [D]$$

Im Fall einer Copolymerisation muss für jede tote Spezies die Anzahl / Konzentration von transferfähigen Monomeren im toten Polymer  $D$  [ $M_{tr} \in D$ ] verfügbar sein und bilanziert werden.

$$R = k_{tr2p} \cdot [P_n^*] \cdot [M_{tr} \in D]$$

Liegt nur eine einzige Spezies 'totes Polymer' vor, kann [ $M_{tr} \in D$ ] in guter Näherung als [ $M_0 - M_l$ ] gesehen werden. Im Fall von lebenden Polymerisationen mit mehreren Spezies von totem Polymer muss für jede Spezies einzeln bilanziert werden.

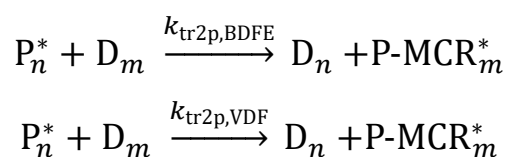
Die Auswahl eines konkreten Moleküls ist im Fall einer Homopolymerisation einfach, da der Polymerisationsgrad einen korrekten Gewichtungsfaktor bietet, sodass lange Ketten bevorzugt eingebaut werden. Für den Fall einer Copolymerisation mit einem Monomer  $M_{tr}$ , das die Transfer-zum-Polymer-Reaktion ermöglicht und einem Typ Monomer  $M$ , das inert gegenüber dieser Reaktion ist, gibt es drei Ansätze:

1. Sowohl in deterministischen als auch in stochastischen Ansätzen lässt sich die Information über die Anzahl der transferfähigen Monomere im Namen der Spezies unterbringen. Es gibt folglich nicht nur eine Spezies „totes Polymer“, sondern  $n$  verschiedene Spezies „totes Polymer mit  $n$  Übertragungseinheiten“.

ten“. Jede dieser Spezies kann von Radikalen „getroffen werden“, und über die Koeffizienten dieser Reaktion ließe sich eine korrekte Auswahl der toten Polymermoleküle bewerkstelligen. Zusätzlich werden  $n$  Spezies „mid-chain Radikal mit  $n$  Übertragungseinheiten“ benötigt, was schnell zu einer kombinatorischen Explosion führt. Begrenzender Faktor ist hier die exponentiell zu  $n$  steigende Anzahl von zu berücksichtigenden Reaktionen, da beispielsweise alle MCRs die Möglichkeit haben müssen, mit sämtlichen anderen Radikalen zu terminieren. Ein analoger Ansatz, bei dem die Anzahl von funktionalen Monomereinheiten pro Kette zwischen 0 und 2 balanziert wurde, wurde von Parsa et al. veröffentlicht<sup>[88]</sup>.

2. Im Fall von stochastischen Simulationen lässt sich eine Liste führen, in der für jedes eingebaute transferfähige Monomer das zugehörige Polymermolekül gespeichert wird. Wählt man eine zufällige Position aus dieser Liste aus, ist die Gewichtung korrekt berücksichtigt, da mehrere Einträge auf ein und dasselbe Molekül zeigen können. Dieser Ansatz wurde von Hamzehlou et al. am Beispiel von Vernetzern beschrieben<sup>[50]</sup>.
3. Im vorliegenden Fall zeigt auch eine der Hauptkomponenten, das VDF, Transfer zum Polymer. Die Zahl der VDF-Monomere in einer typischen Simulation beträgt etwa  $2.2 \cdot 10^9$ , damit würde eine Liste am Ende der Simulation auf etwa 17 GB anwachsen, was nicht praktikabel wäre. Ebenso wenig praktikabel wäre es, bei jeder einzelnen Transfer-zum-Polymer-Reaktion alle toten Polymermoleküle zu analysieren, um eine Gewichtung vorzunehmen. Stattdessen wird unter den toten Polymermolekülen eine „repräsentative Umfrage“ durchgeführt, um eine korrekte Gewichtung durchzuführen.

Bei der Reaktion „Transfer zum Polymer“ (Abschnitt 4.1.3, Abbildung 4) wird im Fall des verwendeten Modells entweder ein Proton aus einer VDF-Gruppe, oder ein Bromatom aus einer BDFE-Gruppe abgespalten. Die Geschwindigkeitskoeffizienten beider Reaktionen

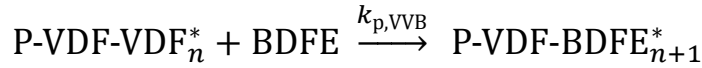


beziehen sich auf die Konzentration von angreifenden Spezies  $P_n^*$  und die Konzentration von BDFE- bzw. VDF-Einheiten *im* toten Polymer  $D_m$ , nicht aber auf die Stoffmengenkonzentration von totem Polymer selbst. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich:

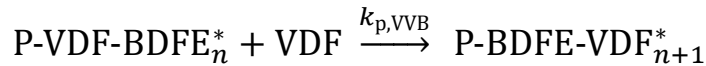
$$\frac{d}{dt} [\text{BDFE} \in D_m] = k_{\text{tr2p,BDFE}} \cdot [P_n^*] \cdot [\text{BDFE} \in D_m]$$

$$\frac{d}{dt} [\text{VDF} \in D_m] = k_{\text{tr2p,VDF}} \cdot [P_n^*] \cdot [\text{VDF} \in D_m]$$

Diese Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Reaktionswahrscheinlichkeit in einer kMC-Simulation. Um diese für die Transfer-zum-Polymer-Reaktion berechnen zu können, ist es essentiell, die Konzentration von transferfähigen Monomereinheiten für alle polymeren Spezies verfügbar zu haben, da bei fast jedem MC-Schritt eine neue Wahrscheinlichkeit berechnet werden muss. Nicht praktikabel wäre es, für jede Wahrscheinlichkeitsberechnung das komplette tote Polymer zu analysieren, um die Übertragereinheiten zu zählen. Als Lösung wurde ein Zähler für Transferspezies in jeder der beteiligten makromolekularen Spezies eingeführt. Beim Einbau in eine wachsende Kette



wird der Transferspezieszähler der Spezies P-VDF-BDFE um eins erhöht. Reagiert diese Kette weiter,



muss der Transferspezieszähler der Spezies P-VDF-BDFE um die Summe aller im Molekül befindlichen BDFE-Einheiten verringert - und der Zähler der Spezies P-BDFE-VDF um dieselbe Zahl erhöht werden.

Wird eine Reaktion „Transfer zum BDFE im toten Polymer“ entsprechend ihrer Wahrscheinlichkeit ausgewählt, muss ein konkretes Molekül aus der Spezies der toten Polymere ausgewählt werden, ebenfalls entsprechend des BDFE-Gehalts. Auch an dieser Stelle wäre es zu zeitintensiv, alle toten Polymermoleküle nach BDFE zu durchsuchen, um die Auswahlwahrscheinlichkeiten korrekt zu gewichten. Als Kompromiss wird eine repräsentative Untermenge von Polymeren nach BDFE durchsucht und entsprechend des Gehalts eines ausgewählt. Bei typischen Bedingungen werden im verwendeten Modell bis zu  $10^8$  BDFE Monomereinheiten in ca.  $10^7$  tote Poly-

mermoleküle eingebaut. Zum Erheben der Untermenge wird eine zufällige Position  $x$  aus der Auflistung der toten Polymere gewählt und von dort aus über die  $n$  folgenden Polymermoleküle die Anzahl der beinhalteten BDFE-Einheiten aufsummiert, bis ein  $n$  erreicht ist, bei dem mindestens  $10^4$  BDFE-Einheiten aufsummiert sind. Das Polymer mit der Nummer  $x + n$  wird für den Transfer ausgewählt, beim Erreichen des Endes der Auflistung wird auf der ersten Position weiter gemacht.

Die Untermenge von  $10^4$  hat sich empirisch als brauchbar erwiesen: oberhalb dieses Schwellenwerts konnte keine Änderung des Ergebnisses beobachtet werden. Innerhalb des ausgewählten Moleküls wird dem BDFE-Gehalt entsprechend ein Fragment ausgewählt, auf welchem die Reaktion stattfindet.

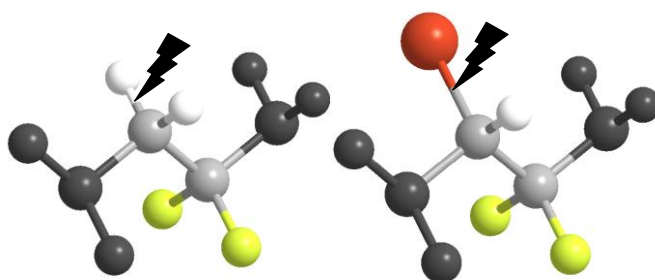
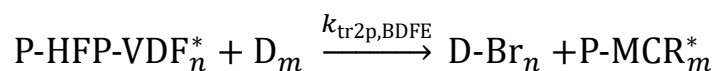


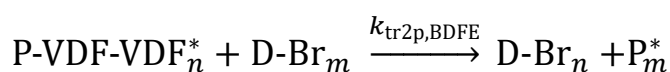
Abbildung 23: VDF-Monomereinheit (links) und BDFE Monomereinheit (rechts). Das Blitzsymbol steht für eine mögliche Abspaltung eines Atoms.

Wie in Abbildung 23 verdeutlicht, ist das Produkt nach Abstraktion eines Wasserstoff- bzw. Bromatoms identisch. In dem ausgewählten Fragment wird deshalb eine BDFE-Einheit zu einer VDF-Einheit umgewandelt, um mehrfache Langkettenverzweigungsreaktionen von ein und derselben BDFE-Einheit zu verhindern.

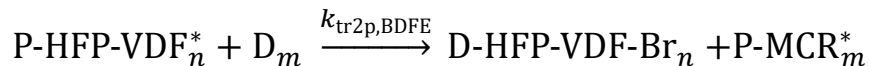
Dieses Reaktionstemplate ist universell einsetzbar, hat im verwendeten Modell aber den Nachteil, dass das Bromatom nach der Übertragungsreaktion auf der Produktseite „vergessen“ wird. Im kinetischen Modell ließe sich das Brom „merken“:



Auf diese Weise ließe sich das Produkte  $\text{D-Br}_n$  über eine Transfer-zum-Polymer-Reaktion wieder aktivieren:



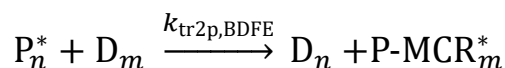
Das Produkt  $P_m^*$  hat so aber die Information der beiden Kettenendgruppen (im Beispiel HFP-VDF) verloren, was bei einem hohen Wert von  $k_{tr2p,BDFE}$  zu einer erheblichen Beeinträchtigung der durch das Pen-Ultimate-Modell gut beschriebenen Polymerisationsgeschwindigkeit und der Einbauverhältnisse führen würde. Auch diese Information ließe sich im Modell unterbringen:



Damit wären sehr viele unterschiedliche Spezies von totem Polymer im Modell enthalten, die jeweils von allen möglichen angreifenden Ketten wieder aktiviert werden könnten, was eine Vervielfachung der Reaktionen bedeuten würde, die sich in kMC-Simulationen negativ auf die Performance auswirkt.

Als Lösung für dieses Problem wurde auf eine spezielle, auf dieses kinetische Modell zugeschnittene Version von mcPolymer eingesetzt.

Bei der üblichen Reaktion



bekommt das tote Polymer  $D_n$  eine Markierung, die besagt, dass sich ein Brom am Kettenende befindet. Als Markierung dient ein zusätzliches Fragment, welches aus einem einzelnen BDFE Monomer besteht. Die Information über die Endgruppen der Kette ist im Verknüpfungstyp enthalten, z.B. Connect Typ 103: P-VDF-VDF, Connect Typ 104: P-VDF-HFP, siehe Abbildung 24.

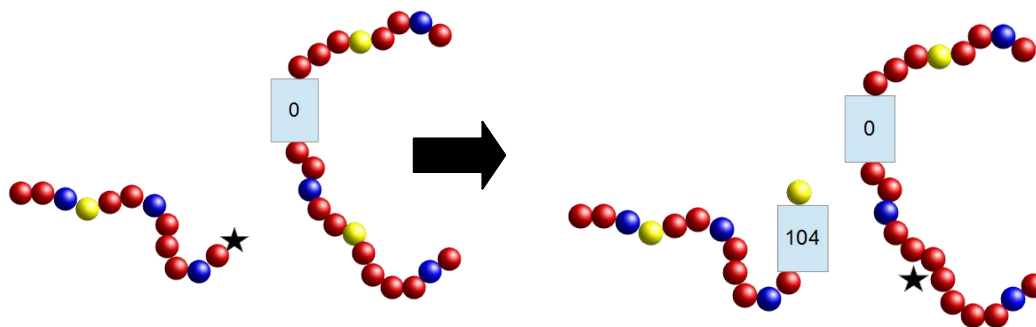


Abbildung 24: Schema zur Veranschaulichung der Endgruppeninformationserhaltenden Transfer-zum-Polymer-Reaktion. Rot: VDF, blau: HFP, gelb: BDFE

Das so gebildete Polymermolekül kann jetzt über den beschriebenen Auswahlmechanismus erneut Edukt in einer Transfer-zum-Polymer-Reaktion sein. Bei der Auswahl des konkreten Fragments ist nach wie vor der BDFE-Gehalt die Bemessungsgrundlage.

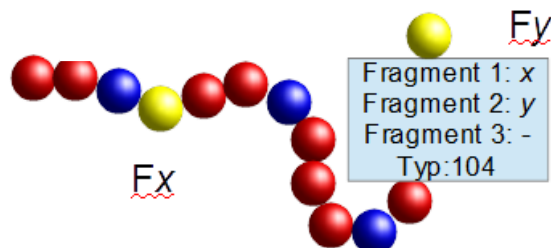


Abbildung 25: Beispiel für ein totes Polymer, welches mögliche Endgruppen gespeichert hat. Das Verbindungsschema im Rechteck enthält wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben die Nummer des ersten Fragments („x“), des zweiten Fragments („y“) und die des dritten Fragments (nicht vorhanden), sowie den Verbindungstyp (104). Im Verbindungstyp ist die Information über die Endgruppe kodiert.

Bei dem in Abbildung 25 gezeigten Beispiel kann mit gleicher Wahrscheinlichkeit Fragment Fx oder Fragment Fy ausgewählt werden. Nach der Auswahl wird überprüft, ob einer der im Molekül vorhandenen Connects das gewählte Fragment an zweiter Stelle (Fragment 2) eingetragen hat. Ist dies der Fall und der Connect-Typ größer als 100, wird das Produkt der entsprechenden Spezies zugeordnet, so wie im gezeigten Beispiel im Fall von Fy. Würde hingegen das Fragment Fx ausgewählt werden, würde zwar ein Connect Typ größer 100 entdeckt werden, Fx ist aber als „Fragment 1“ eingetragen und würde deshalb wie im regulären Fall zu einem Molekül der Spezies P-MCR\* werden.

#### 6.1.4 Vernetzung und Macromonomere

Neben der Erzeugung von Langkettenverzweigungen durch zugesetztes BDFE wurde ebenfalls die Reaktion mit dem Zusatzstoff 1,1,2,2,3,3-Hexafluor-1,3-bis[(trifluorvinyl)oxy]propan (Divinylether, DVE) untersucht.



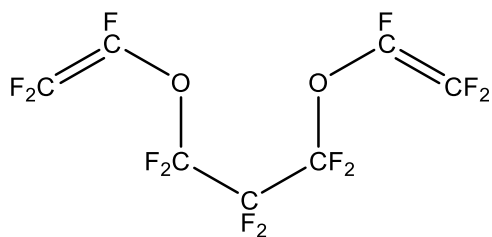


Abbildung 26: Strukturformel des verwendeten Divinylethers

Softwareseitig wurde der Einbau analog zur Transfer-zum-Polymer-Reaktion umgesetzt: DVE wird als Monomer und als Transferreagenz gehandhabt und damit in Polymere eingebaut und – wie in Abschnitt 6.1.3 beschrieben – für jede polymere Spezies bilanziert. Die so entstandenen Makromonomere sind der Spezies „totes Polymer“ zugeordnet und können von wachsenden Ketten angegriffen und eingebaut werden, wie in Abbildung 27 dargestellt.

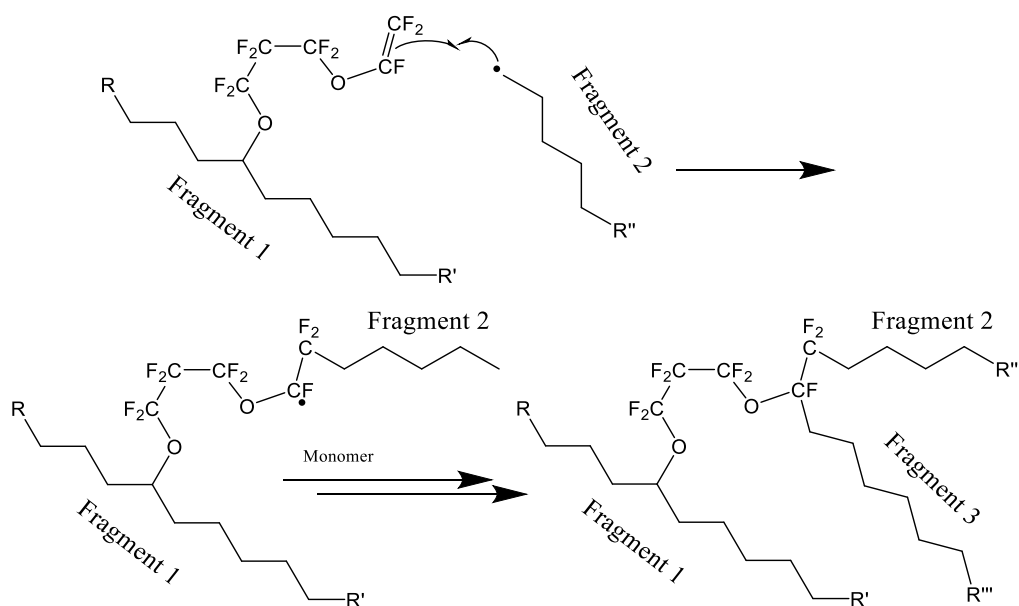


Abbildung 27: Mechanismus und Handhabung von Fragmenten beim Einbau von Makromonomeren

Wie in Abbildung 27 zu sehen ist, wird beim Einpolymerisieren von Makromonomeren eine Verknüpfung von drei Fragmenten in einem Verknüpfungspunkt realisiert. Der zugehörige Verknüpfungstyp ist „2“ (Vergleich Abschnitt 6.1.2). Die exakte Position dieser Verknüpfung innerhalb des angegriffenen Fragmentes (Abbildung 27:

„Fragment 1“) ist damit nicht bekannt, während die Position innerhalb der Kette, in die das Makromonomer eingebaut wird, bekannt ist, da diese formal in zwei Fragmente unterteilt ist (Abbildung 27: „Fragment 2“ und „Fragment 3“).

#### 6.1.5 Temperaturprofile

In den verwendeten Experimenten gibt es eine Aufheizphase, die berücksichtigt werden muss. Temperatur- und Druckprofile konnten als Plug-in auf TCL-Ebene verwirklicht werden (Vergleich: Abbildung 20). So können alle temperatur- und/oder druckabhängigen kinetischen Koeffizienten jeweils nach einem Zeitschritt  $dt$  geändert werden. Werte für Druck und Temperatur können Zeitpunkten zugeordnet werden, wobei linear interpoliert wird, wenn entweder die angegebenen Zeitpunkte außerhalb des Rasters  $n \cdot dt$  liegen oder Zeitrasterpunkte zwischen zwei angegebenen Zeitpunkten liegen.

#### 6.1.6 Analysen und Filter

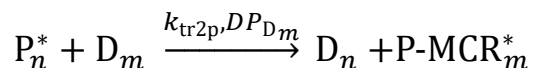
Das Ensemble der in der Simulation erzeugten Polymere kann sehr groß werden, sodass die Ausgabe von Polymermolekülen mit bestimmten Merkmalen erforderlich sein kann. Zu diesem Zweck wurden Filter für die Ausgabe der Polymerdaten definiert, sodass nur jene Polymermoleküle ausgegeben werden, deren

- Anzahl von Fragmenten
- SCBs
- Verknüpfungen eines bestimmten Typs oder
- enthaltenen Monomeren eines bestimmten Typs

wahlweise kleiner oder größer als ein Zahlenwert ist, bzw. gleich einem Zahlenwert ist oder deren Fragmente eine bestimmte Länge nicht unter- oder überschreiten. Die Filter lassen sich kombinieren, indem das Ergebnis des ersten Filters in Form der selektierten Polymermoleküle gespeichert wird. Nach erneutem Einlesen lässt sich ein zweiter Filter anwenden und die Ergebnisse können abermals gespeichert werden, sodass sich alle Filter beliebig kombinieren lassen.

## 6.2 Vergleich mit dem kommerziellen Softwarepaket PREDICI

Zu Beginn dieser Arbeit wurde das Modell in der kommerziellen Software PREDICI umgesetzt. Die verwendete Version 7.39 beinhaltet eine Transfer-zum-Polymer-Reaktion. Diese Reaktion unterscheidet nicht zwischen verschiedenen reaktiven Monomereinheiten und auch ein Verbrauch von transferfähigem Monomer lässt sich nur indirekt umsetzen. Das entsprechende Reaktionstemplate sieht folgendermaßen aus:



Die Reaktion läuft nicht mit Gewichtung nach Übertragungseinheiten im toten Polymer  $D_m$  ab, sondern in Abhängigkeit der verbauten Monomere, was bei Homopolymerisationen mit transfer-fähigem Monomer korrekt ist. Aus der ursprünglichen Verteilung  $D_m$  wird die langkettige Fraktion bevorzugt.

Mit Fokus auf die Polymerarchitektur war auch bei der Umsetzung mittels PREDICI die Anzahl von LCBs pro Molekül von Interesse. Dazu wurde die Transfer-zum-Polymer-Reaktion mehrfach umgesetzt. Die aus der Terminierung linearer Ketten entstandene Primärverteilung des toten Polymers kann über den Transfer zum Polymer aktiviert werden. Über Propagation und/oder Terminierung mit einem linearen Molekül entsteht totes Polymer mit einer Verzweigungseinheit. Dieses kann erneut über Transfer zum Polymer aktiviert werden und so eine zweite Verzweigung erhalten. Über Terminierung zweier verzweigter Spezies können auch stärker verzweigte Strukturen aufgebaut werden. Bei der Handhabung von  $n$ -fach verzweigten Spezies für MCRs und totes Polymer steigt die Anzahl der formulierten Reaktionen schnell an, da für jeden Verzweigungsgrad  $n$  alle Wachstums- und Terminierungsreaktionen definiert werden müssen. Die bloße Anzahl an Reaktionen stellt für die Performance von PREDICI kein Problem dar, allerdings führt die kettenlängenabhängige Betrachtung der  $n$  benötigten Transfer-zum-Polymer-Reaktionen zu einer starken Verlangsamung der Simulationsgeschwindigkeit. Bereits mit einer maximalen Verzweigungsdichte von  $n = 5$  pro Molekül konnte je nach gewähltem Koeffizienten der Transfer-zum-Polymer-Reaktion ein Stillstand, bzw. ein Abstürzen des Programms beobachtet werden.

### 6.3 Random Walk Simulator

Mittels des Random Walks soll wie in Abschnitt 3.5 und 4.5 beschrieben der Gyrationradius aus den Daten berechnet werden, welche zuvor in der kMC-Simulation erzeugt wurden. Jedes Molekül, dessen Gyrationradius berechnet werden soll, enthält Informationen über die Anzahl der Fragmente und deren Verknüpfungsschema wie das Beispiel in Tabelle 4. Jedes Fragment wiederum enthält die Anzahl der Monomere jedes Typs sowie der SCBs. In der Summe ergeben alle Informationen einen Molekülgraphen wie in Abbildung 28 anhand der Daten aus Tabelle 4 gezeigt ist.

Tabelle 4: Beispiel für ein Verbindungsschema

Frag. 1	Frag. 2	Frag. 3	Typ	Erläuterung
1	2	-	0	Kombination
2	3	-	1	LCB Typ 1
3	4	-	0	Kombination
2	5	-	1	LCB Typ 1
0	5	-	0	Kombination
7	6	-	0	Kombination
7	8	2	4	Crosslink
7	9	-	1	LCB Typ 1
9	10	-	0	Kombination

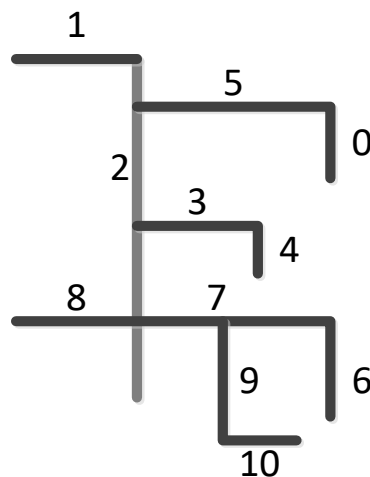


Abbildung 28: Darstellung des Verbindungsschemas aus Tabelle 4 als Molekülgraph.

Nach dem Setzen der ersten Monomereinheit wird immer an vorhandene Einheiten angelagert, deshalb sind die systematische Abarbeitung aller Fragmente und die Beachtung einer sinnvollen Reihenfolge wichtig. Würde eine Monomereinheit nicht an bestehende Einheiten angelagert, könnte eine Verbindung mit bereits aufgebauten Teilen nicht zufallsgesteuert erfolgen, sondern würde eine Vorgabe für die Wachstumsrichtung benötigen, und damit wäre die Darstellung des Thetazustandes unmöglich. Als Lösung wird das Verzweigungsschema – ein Beispiel ist in Tabelle 4 als Tabelle und in Abbildung 28 graphisch dargestellt – anfangs mittels eines Tiefensuchalgorithmus untersucht und dabei eine Nachbarschaftsmatrix gebildet, siehe Abbildung 29.

Fragment	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	-	-	-	-	-	<b>0</b>	-	-	-	-	-
1	-	-	<b>0</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	<b>0</b>	-	<b>1</b>	-	<b>1</b>	-	<b>4</b>	<b>4</b>	-	-
3	-	-	<b>1</b>	-	<b>0</b>	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	<b>0</b>	-	-	-	-	-	-	-
5	<b>0</b>	-	<b>1</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-	<b>0</b>	-	-	-
7	-	-	<b>4</b>	-	-	-	<b>0</b>	-	<b>4</b>	<b>1</b>	-
8	-	-	<b>4</b>	-	-	-	-	<b>4</b>	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>	-	-	<b>0</b>
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>0</b>	-

Abbildung 29: Beispiel für eine Nachbarschaftsmatrix.

Mit dieser Nachbarschafts(Adjeszenz-)matrix ist die Reihenfolge bekannt, mit der das Molekül aufgebaut werden kann. Aus dem gezeigten Beispiel in Abbildung 29 ergibt sich, dass nachdem Fragment 0 generiert wurde, zuerst Fragment 5 und Fragment 2 angehängt werden müssen, bevor Fragment 1 erzeugt werden kann. Im Beispiel ist Fragment 5 mit Fragment 2 über den Verbindungstyp „LCB Typ 1“ verbunden. Aus den vorhandenen Informationen lässt sich nicht schließen, auf welcher exakten Position Fragment 5 auf Fragment 1 trifft, die Informationen enthalten also eine Unschärfe bezüglich der Position der Verzweigungspunkte innerhalb eines Fragments. Es wird ebenfalls verdeutlicht, dass nach dem Aufbau der Fragmente 0 und 5 das Fragment 2 vom Ende des Fragments 5 aus in zwei Richtungen aufgebaut werden muss. Zu diesem Zweck werden die einzelnen Fragmente nach Aufbau der Nachbarschaftsmatrix in Jobs eingeteilt. Dabei wird - so wie bei jeder Verzweigung - per Zufallszahl  $x$  zwischen 0 und 1 ein genauer Schnittpunkt auf Fragment 2 festgelegt. Die resultierenden Jobs für das gezeigte Beispiel sind also:

- Job 1: Fragment 0 aufbauen
- Job 2: Fragment 5 an das Ende von Fragment 0
- Job 3: ( $x$ -Länge) von Fragment 2 an das Ende von Fragment 5

- Job 4:  $((1-x) \cdot \text{Länge})$  von Fragment 2 an das Ende von Fragment 0
- Job 5: Fragment 1 an das Ende von Fragment 5 (Job 3)
- Job 6: Fragment 3 an Position  $(x \cdot \text{Länge})$  von Fragment 2
- ...

Vor jeder Anlagerung wird per Zufallszahl entsprechend der Anzahl der noch zu setzenden Monomere der Monomertyp ausgewählt und dessen Anzahl um eins verringert. Analog dazu wird entschieden, ob eine Kurzkettenverzweigung gestartet wird. Kommt es dazu, wird nicht an der letzten Position  $n$  addiert, sondern zwei Einheiten vorher,  $n-2$ . In Abbildung 31 sind diese Prozesse mit der fett gezeichneten Linie dargestellt (Hauptpfad).

Der verwendete Random Walk ist self-avoiding, jedes Volumenelement kann nur von einem Monomer belegt sein. Weil keine Wechselwirkungen berücksichtigt werden und nur der Thetazustand nachgestellt wird, muss jede Anlagerung an zufälliger Position erfolgen. Bei jedem Anlagerungsschritt werden zwei Zufallszahlen verwendet, um auf Polarkoordinaten eine Position um die zuletzt gesetzte Monomereinheit zu generieren. Für diese Position muss dann eine Überprüfung auf Überlappung mit bereits gesetzten Monomereinheiten durchgeführt werden. Liegt keine Überlappung vor, wird mit der nächsten Einheit fortgefahren, ansonsten werden zwei neue Zufallszahlen generiert und getestet. Besonders beim Aufbau großer Moleküle würde diese Überprüfung viel Rechenzeit kosten, da jede bereits gesetzte Einheit während jeder weiteren Anlagerung auf Überlappung überprüft werden muss. Um diesen Rechenaufwand zu verringern, wird eine Liste mit allen Monomereinheiten angelegt, die sich innerhalb eines Radius von 50 Kugeldurchmessern befinden.

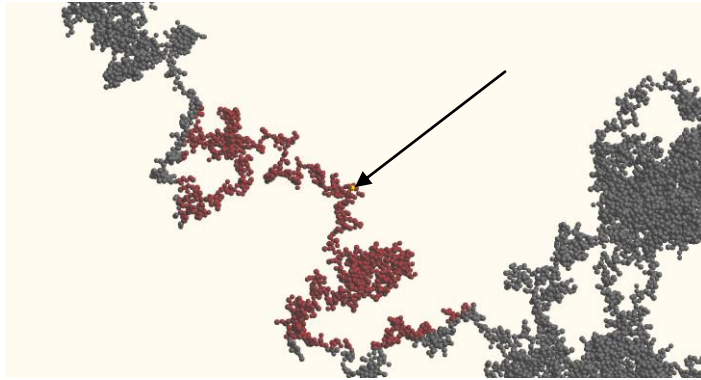


Abbildung 30: Beispiel für eine aufgebaute Molekülkonformation. Im Beispiel soll das Wachstum an der mit dem Pfeil gekennzeichneten Stelle erfolgen. Alle Kugeln im Radius von 50 Monomereinheiten sind rot markiert.

Während der nächsten 50 Anlagerungsschritte muss jetzt nicht mehr jede einzelne bereits gesetzte Kugel überprüft werden, sondern nur jene, die in der Liste stehen. Erst danach sowie bei jeder Anlagerung an ein neues Fragment muss die Liste erneuert werden. Wie oben beschrieben wird bei jeder Anlagerung auf Überlappung mit vorhandenen Teilen des aufzubauenden Moleküls geprüft und ggf. eine neue Position „ausprobiert“. Es kann aber vorkommen, dass das „wachsende“ Ende eines Fragments in eine Höhle aus vorhandenen Monomereinheiten hineinwächst, sodass es keine Möglichkeiten mehr für eine Anlagerung ohne Überlappung gibt. Gelingt eine Anlagerung 10.000 mal nicht, werden alle schon gesetzten Einheiten des aktuellen Jobs wieder entfernt und der Aufbau wird erneut begonnen (Abbildung 31 gepunktete Linien).



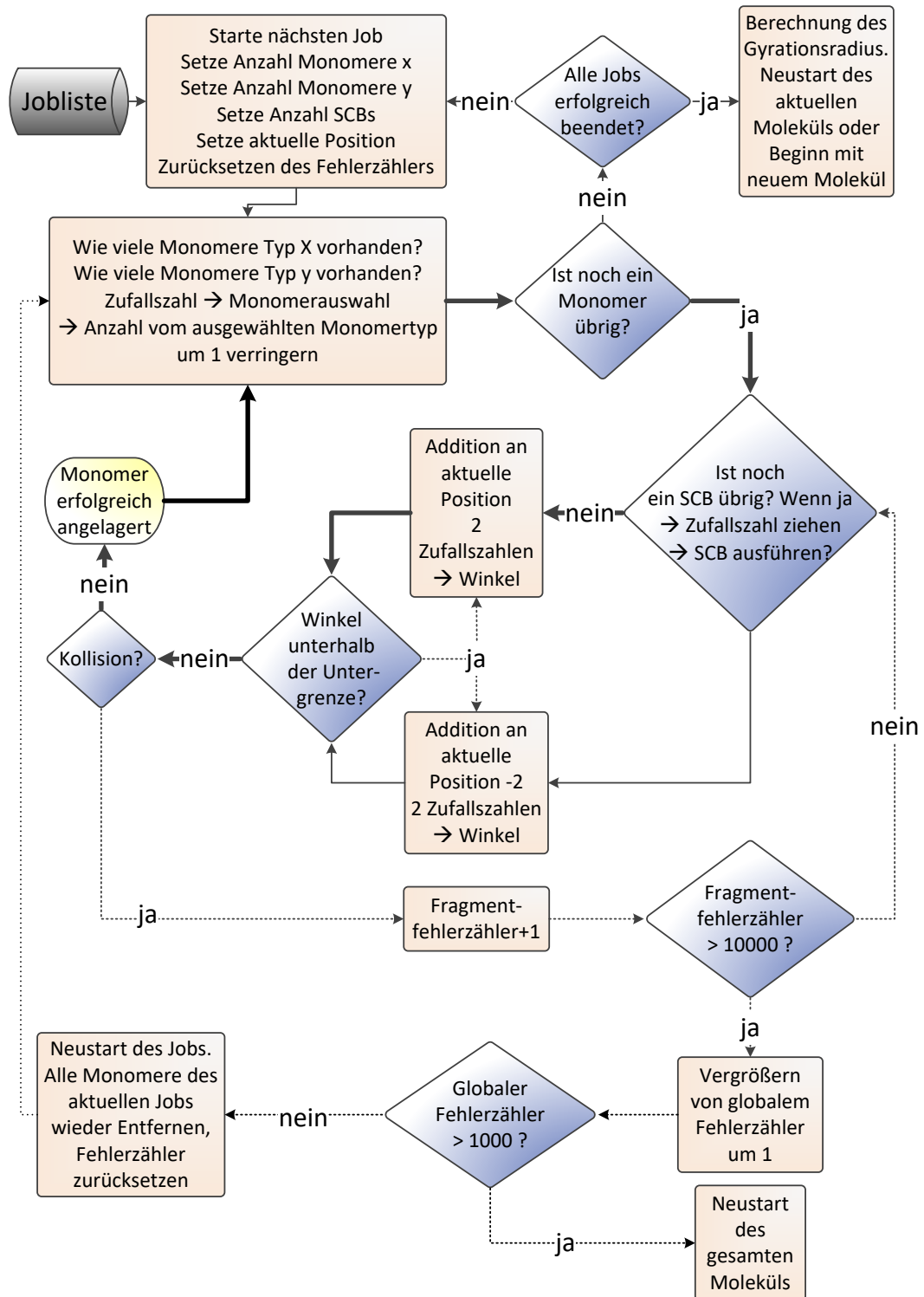


Abbildung 31: Prozessschema für den Aufbau eines verzweigten Polymers mit mcDrunk. Die Pfeile des Hauptpfades sind fett dargestellt, Pfeile, welche die Fehlerkontrolle betreffen, sind gepunktet.

Es kann vorkommen, dass es beim Aufbau der Monomere eines Jobs zwangsläufig zu einer Kollision kommt, weil schon die erste Monomereinheit in einer sterisch ungünstigen Umgebung gesetzt werden soll, deshalb gibt es einen Fehlerzähler für jeden Job. Überschreitet der Wert 1000 Versuche, wird das gesamte Molekül erneut aufgebaut.

Jede aufgebaute Konformation eines Moleküls und der daraus berechnete Gyrationradius stellen eine mögliche Form im Thetazustand dar, gemessen wird bei MALLS oder universell kalibrierter GPC aber immer ein Mittelwert über sehr viele Konformationen. Um vergleichen zu können, müssen entsprechend viele Konformationen berechnet und gemittelt werden, in Abbildung 32 ist ein Beispiel gezeigt.

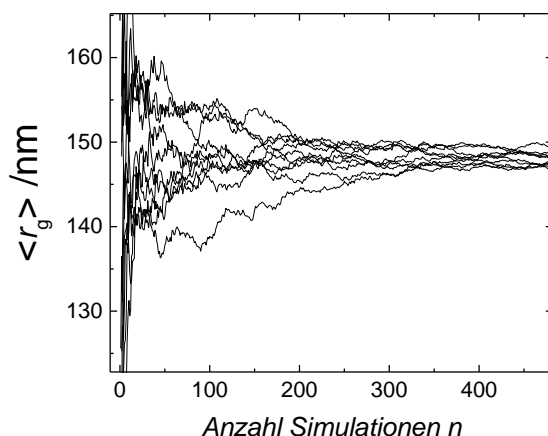


Abbildung 32: Konvergenz des mittleren Gyrationradius mit zunehmender Anzahl von Simulationen  $n$ . Betrachtet wurde hier als Extrembeispiel ein großes, stark verzweigtes Molekül mit  $2.9 \cdot 10^6$  g/mol, ca. 34.000 Monomereinheiten und 667 LCBs. Die hohe Anzahl an Verzweigungen führt zu einer besonders großen Unschärfe, sodass die abgebildeten 500 Simulationsdurchläufe nicht für eine Konvergenz ausreichen. Für ein und dasselbe Molekül wurden 10 mal (einzelne Linien) 500 Simulationen durchgeführt und die Gyrationsradien über 1- $n$  gemittelt.

In Abbildung 32 ist zu sehen, dass auch im Bereich  $n > 300$  ein „Rauschen“ von ca. 4 nm bleibt. Besonders die zufällige Position der Verknüpfungspunkte von LCBs kann bei mehrmaligem Durchlaufen zu stark schwankenden Ergebnissen führen, sodass

eine hohe Anzahl von Durchgängen erforderlich ist, um die Unschärfe in den Ausgangsdaten auszugleichen. Für einen Konformationsplot wird allerdings auch kein einzelnes Molekül verwendet, sondern es werden Gyrationradien von vielen oder allen Molekülen innerhalb eines Molmassenintervalls gemittelt.

## 6.4 Parametrisierung des Random Walk

Die verwendeten Parameter Kugeldurchmesser der Monomere und minimaler Winkel mussten für das betrachtete System bestimmt werden. Um weniger Parameter anpassen zu müssen und die Anpassung damit zu beschleunigen, wurde das Verhältnis der Durchmesser  $d_{\text{VDF}}/d_{\text{HFP}}$  und  $d_{\text{VDF}}/d_{\text{BDFE}}$  mittels einer Abschätzung festgesetzt. Die verbleibenden Parameter wurden mit dem in Abschnitt 4.6 beschriebenen abgewandelten Metropolis-Hastings-Algorithmus vorgenommen.

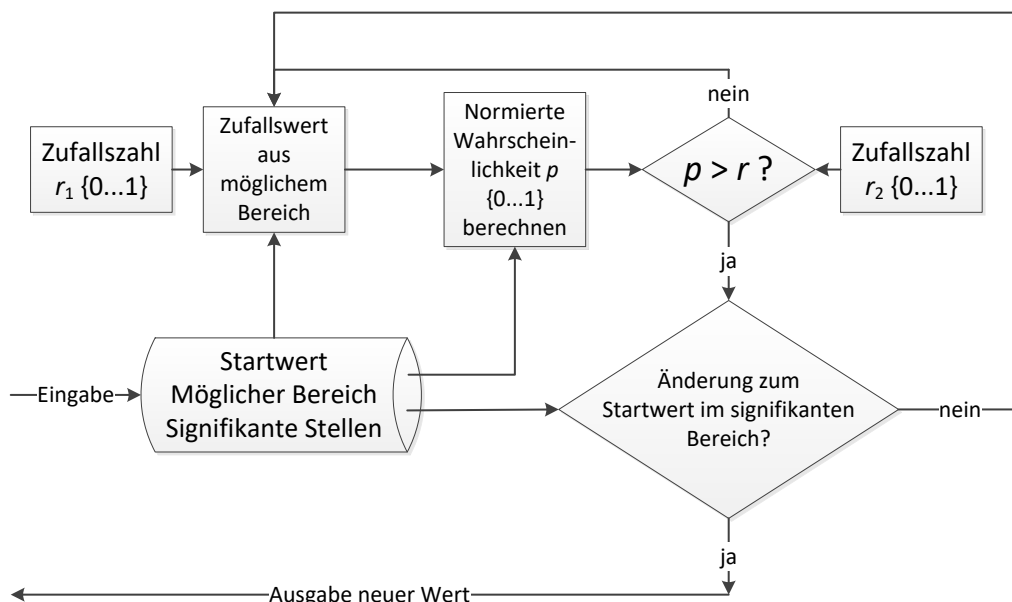


Abbildung 33: Prozessschema für die Generierung von neuen Parametern

Umgesetzt wurde die Steuerung der Parameteranpassung in TCL. Jeder Parameter wird entsprechend Abbildung 33 variiert, in der Simulation verwendet und deren Ergebnisse gemäß der Beschreibung in Abschnitt 4.6 evaluiert. Mehr Information kann in der Veröffentlichung<sup>[89]</sup> gefunden werden.

## 6.5 Anpassung der kinetischen Parameter

Bei der Anpassung der unbekannten kinetischen Koeffizienten wurde ebenfalls der Metropolis-Hastings-Algorithmus verwendet. Die Steuerung der Anpassung erfolgte komplett in der Scriptsprache TCL, und der Fokus lag auf der bestmöglichen Ausnutzung der vorhandenen Rechenressourcen. Dazu werden auf dem ausführenden Rechner mehrere Programminstanzen des kMC-Simulators parallel gestartet und die von jeder Instanz berechneten Molekülstrukturen weiter mittels eines Rechnernetzes parallelisiert. Schließlich werden die berechneten Simulationsergebnisse wieder synchronisiert und mit experimentellen Daten verglichen. In Abbildung 34 ist eine Übersicht gegeben.

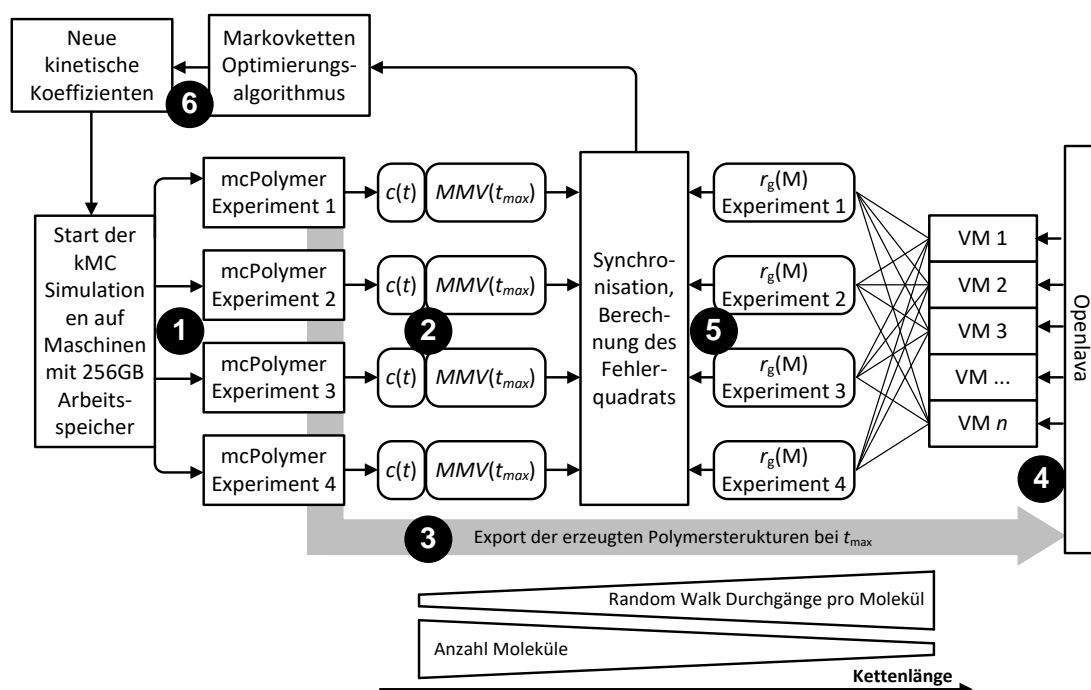


Abbildung 34: Prozessschema für den Parameterfit. Alle Schritte sind Teil einer Markovkette.

Auf einem der Rechner mit 250 GB RAM können bis zu drei Markovketten parallel laufen. Für eine Markovkette werden die in Abbildung 34 dargestellten Schritte 1-6 wiederholt, bis eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erreicht ist.

- Punkt 1: Der kMC-Simulator „mcPolymer“ wird für jedes Experiment als eigener Prozess gestartet.
- Punkt 2: Nach Zeitintervall  $dt$  (5 s) werden die Konzentrationen aller Spezies ausgegeben. Nach Erreichen der für jedes Experiment unterschiedlichen Reaktionszeit wird eine Kettenlängenverteilung gespeichert, die dann in eine Molmassenverteilung (MMV) umgerechnet wird.
- Punkt 3: Neben der Ausgabe der MMVs wird beim Erreichen der Reaktionszeit ein möglichst repräsentativer Anteil der vorhandenen virtuellen Polymermoleküle in Dateien gespeichert. Ziel ist ein Konformationsplot  $\log(r_g)$  gegen  $\log(M)$  über den gesamten Molmassenbereich mit möglichst repräsentativer Auswahl. Weist beispielsweise eines von 1000 Molekülen in einer Fraktion  $d\log(M)$  sehr viele Verzweigungen auf, während alle anderen linear sind, ist es wichtig, in der entsprechenden Fraktion mehr als 1000 Moleküle zu exportieren. Wird eine hohe Anzahl von Polymermolekülen als Berechnungsgrundlage genommen, kann die Anzahl der Random Walk Durchläufe pro Molekül verringert werden. In Abschnitt 6.3, Abbildung 32 ist die Konvergenz von einem Polymermolekül zu einem Mittelwert gezeigt, die Konvergenz setzt erst nach ca. 200 Durchläufen ein. Werden die Ergebnisse nach 50 Durchläufen von vielen Molekülen gemittelt, entsteht ebenfalls ein stabiler Wert für ein Molmassenintervall. Die Daten der virtuellen Moleküle sind in einer großen Anzahl Dateien gespeichert, um eine effiziente Parallelisierung der Random Walk Prozesse zu ermöglichen. Weil der Rechenaufwand mit der Kettenlänge in guter Näherung quadratisch steigt, wird die Anzahl der Moleküle pro Datei im hochmolekularen Bereich geringer gewählt als im niedermolekularen.
- Punkt 4: Mit der Fertigstellung von Punkt 3 wird ein Auftrag an das Batch-Queue-System „OpenLava“<sup>[90]</sup> gesendet, alle geschriebenen Dateien zu bearbeiten und für jede Datei eine Ergebnisdatei mit Molmasse und Gyrationradius für jedes verarbeitete Molekül anzulegen. OpenLava läuft auf allen sechs verwendeten Rechnern (in Abbildung 34 als VM – virtuelle Maschine – gekennzeichnet), wobei einer der Rechner eingehende Aufträge an alle übrigen verteilt. Sind alle Konformationsdaten aus einer kMC-Simulation verarbeitet, werden die Ergebnisse aus allen Dateien zusammengeführt und in die Form

$\log(\langle r_g \rangle)$  gegen  $\log(M)$  umgerechnet, auf einem festen  $\log(M)$ -Raster mit der Breite  $\Delta \log(M)=0.05$ . Um zu signalisieren, dass die Berechnung abgeschlossen ist, wird ein Signal in Form einer Datei erzeugt.

- Punkt 5: Zum Synchronisieren der Ergebnisse überprüft das führende TCL-Script mittels der Signaldateien, ob alle vier Simulationen abgeschlossen sind. Sind alle Daten vorhanden, wird die Fehlerquadratsumme für den verwendeten Parametersatz berechnet. Es fließen die Konzentrations/Zeit-Daten vom VDF, die Molmassenverteilung und der Gyrationradiusplot ein. Das Quadrat der Konzentrationsdifferenz zu jedem Zeitpunkt wird aufsummiert und auf die Reaktionszeit normiert. Beim Vergleich der Molmassenverteilung wird ebenfalls das Fehlerquadrat zu jedem  $\log(M)$  aufsummiert. Die MMVs aus Simulation und Experiment sind auf eine Fläche von 1 normiert, durch Messprobleme ist aber insbesondere die Vergleichbarkeit der niedermolekularen Flanke der Verteilung nicht sichergestellt. Aus diesem Grund wird der Vergleich mehrfach wiederholt, mit einer Skalierung der simulierten Daten mit einem Faktor von 0.1 bis 10, das Prinzip ist in Abbildung 35 veranschaulicht.

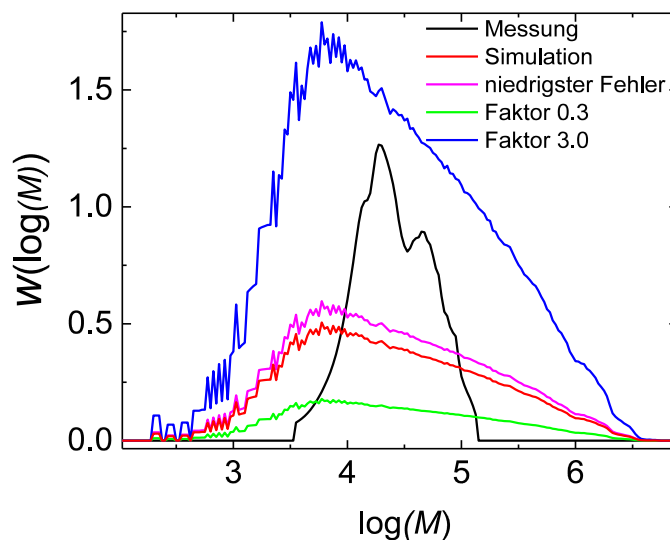


Abbildung 35: Beispiel für das Vorgehen beim Vergleich von experimentell gemessenen und simulierten Molmassenverteilungen

In 1000 Schritten werden alle Skalierungsfaktoren angewandt und das Ergebnis verglichen, wobei jene Skalierung mit dem niedrigsten Fehlerquadrat verwendet wird. Die Daten aus dem Random Walk liegen nach dem Ende der Berechnung als Molmassen mit zugehörigem Gyrationradius für jedes Molekül vor. Die Gyrationradien werden analog zu den Molmassenverteilungen in ein  $\log(M)$ -Raster einsortiert und gemittelt. Daraus ergibt sich ein  $r_g$ -Konformationsplot, für den ebenfalls die Fehlerquadrate aufsummiert werden. Eine genauere Erläuterung ist veröffentlicht<sup>[91]</sup>.

## **7 Ergebnisse und Diskussion**

### **7.1 Berechnung von Konzentrationen gasförmiger Komponenten**

Die spektroskopische Konzentrationsbestimmung der Monomere in der Reaktionsmischung ermöglicht eine hohe Genauigkeit im Vergleich zur Berechnung über Zustandsgleichungen anhand von hinzudosierten Volumina der einzelnen Komponenten. Weil die Absorptionsbande des VDF im NIR-Bereich liegt und die des HFP im IR-Bereich, ist mit den vorhandenen Mitteln eine gleichzeitige Detektion beider Stoffe nicht möglich, es konnte jedoch eine Methode entwickelt werden, mit der beide Banden im Minutenabstand gemessen werden können. Für die Messung des HFP werden die MIR-Lichtquelle, eine große Apertur, der KBr-Beamsplitter und der RT-DLa-TGS -Detektor im Spektrometer, sowie Siliziumfenster in der Messzelle benötigt. Für die VDF-Messung dagegen stellen NIR-Lichtquelle, eine kleine Apertur, der  $\text{CaF}_2$ -Beamsplitter und der In-InSb-Detektor auf der Seite des Spektrometers, sowie Saphirfenster auf der Seite der Messzelle die beste Konfiguration dar. Über die Software lassen sich Lichtquelle, Apertur und Detektor schnell und leicht automatisch ändern, lediglich der Beamsplitter und die verwendeten Messzellenfenster sind wäh-

rend eines Experiments nicht schnell genug austauschbar. Weil das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Bereich der HFP-Bande geringer ist als bei der VDF-Bande, wurden Siliziumfenster und der KBr-Beamsplitter gewählt. Alle anderen Einstellungen werden innerhalb von wenigen Sekunden automatisch vorgenommen. Für die Messung beider Banden wurden zwei Experimentvorlagedateien erzeugt, sowie zwei entsprechende Hintergrundspektren in Dateien abgespeichert. Über ein Macro (Anhang, 10.3.1) werden abwechselnd die Paare von Hintergrunddateien und Experimentvorlagedateien geladen und die Messung ausgeführt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: verwendete Parameter für abwechselnde Messung im MIR und NIR.

Parameter	MIR-Messung	NIR-Messung
Lichtquelle	MIR	NIR
Apertur	8 mm	0.25 mm
Beamsplitter	KBr	KBr
Detektor	RT-DLa-TGS	Ln-InSb
Scannergeschwindigkeit	5 kHz	20 kHz
Anzahl Scans	20	20

In Abbildung 36 sind beispielhaft Spektren vom Anfang eines Experiments gezeigt, die mit diesen Parametern gewonnen wurden.

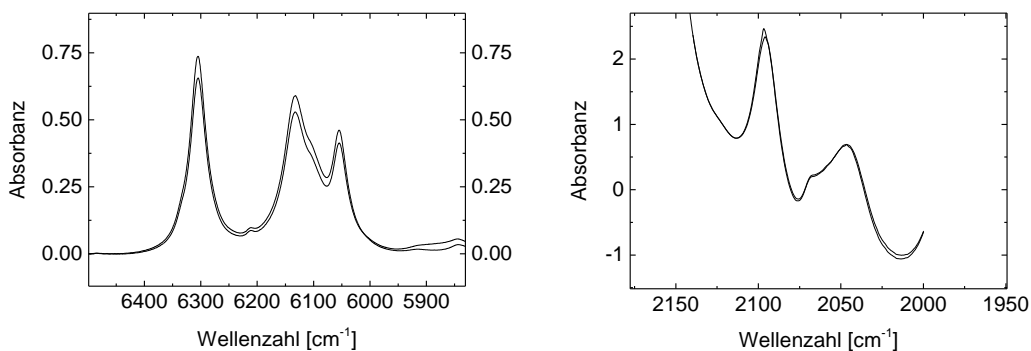


Abbildung 36: Ausschnitte der aufgenommenen Spektren von VDF (links) und HFP (rechts)



Mit zunehmendem Reaktionsverlauf kommt es zu einem Basisliniendrift, der zu einer Schwankung der resultierenden Integralwerte und damit auch der bestimmten Konzentrationen führen kann, siehe Abbildung 37, ab ca. 4000 Sekunden.

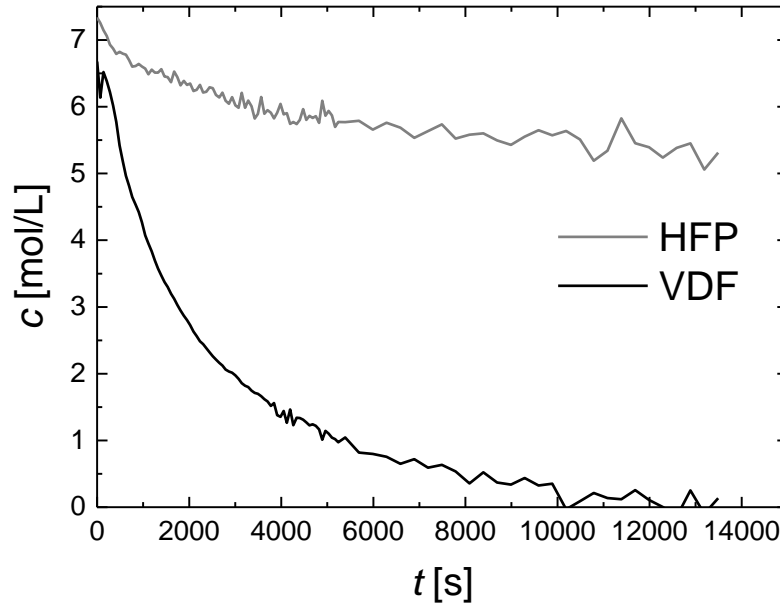


Abbildung 37: zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von HFP und VDF.

Bei den meisten Experimenten wurde das Signal im Bereich des HFP-Peaks zugunsten der Masse an erzeugtem Polymer geopfert, indem eine höhere Schichtlänge gewählt wurde. Der Vergleich mit simulierten Konzentrations/Zeit-Verläufen konnte somit nur anhand der gemessenen VDF-Konzentration stattfinden. Weil mit einem konstanten Verhältnis  $c_{\text{VDF}}/c_{\text{HFP}}$  gearbeitet wurde, die Copolymerisationsparameter bekannt sind, und sich in den für die Simulationen verwendeten Propagationskoeffizienten wiederfinden, wurde davon ausgegangen, dass jeder gemessenen VDF-Konzentration genau eine HFP-Konzentration zugeordnet werden kann, sowohl bei Messwerten, als auch bei simulierten Daten.

Die mittels FT-IR bestimmten Konzentrationen stehen im Widerspruch zu den über die Zustandsgleichungen (siehe Abschnitt 4.2) ermittelten Stoffmengenverhältnissen. Während das über die Peng-Robinson-Gleichung ermittelte Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{VDF}}/n_{\text{HFP}}$  1.249 beträgt und das nach Soave-Redlich-Kwong ermittelte Verhältnis 1.273, ergeben sich für die spektroskopisch ermittelten Konzentrationsverhältnisse  $c_{\text{VDF}}/c_{\text{HFP}}$  nur Werte von 0.68 bis 0.77. Stoffmengenverhältnis und Konzentrations-

verhältnis sollten bei gegebenem Volumen identisch sein, die Ergebnisse aus Zustandsgleichungen und spektroskopischer Analyse sind aber widersprüchlich.

Für den Vergleich mit simulierten Umsatz/Zeit-Daten ist die Konzentration der Monomere in Abhängigkeit der Zeit relevant, nicht deren Verhältnisse zum Reaktionsbeginn. Aus diesem Grund wurden die veröffentlichten Werte der integrierten molaren Extinktionskoeffizienten verwendet.

## 7.1 Übersicht der durchgeführten Experimente

Für alle Experimente wurde die gleiche Stoffmenge VDF und HFP in den Mischautoklaven dosiert. Zum Dosieren des HFPs wurden stets 37 Umdrehungen der Spindelpresse bei 200 bar verwendet, was 7 mL ( $=37/74 \cdot 12\text{mL} = 6\text{ mL} + 1\text{ mL Totvolumen}$ ) entspricht, beim Dosieren des VDFs wurden 31 Umdrehungen bei 350 bar verwendet, was 6.03 mL entspricht.

Nach Soave-Redlich-Kwong (siehe Abschnitt 4.2, Gleichung (4-3)) ergibt sich für VDF bei Raumtemperatur und 350 bar ein molares Volumen von  $72.05\text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$  und damit für 6.03 mL eine Stoffmenge von 0.084 mol. Das molare Volumen von HFP ist  $106.55\text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei Raumtemperatur und 200 bar, was beim Dosiervolumen von 7 mL einer Stoffmenge von 0.066 mol entspricht. Nach Peng-Robinson (siehe Abschnitt 4.2, Gleichung (4-5)) beträgt das molare Volumen des VDFs  $65.55\text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$  und damit die hinzudosierte Stoffmenge 0.092 mol. Für das molare Volumen des HFP ergeben sich  $74\text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Die Stoffmenge des (bei Atmosphärendruck) in den Autoklaven eindosierten BDFEs wurde über das ideale Gasgesetz berechnet. Die Konzentration wurde aus dem Verhältnis von spektroskopisch gemessener VDF-Konzentration und der Stoffmenge VDF im Autoklaven genähert. Weil der Initiator direkt in die Zelle gegeben wurde, konnte die Konzentration über die Stoffmenge und das Zellvolumen ermittelt werden. Bei allen Experimenten wurde der Druck auf 1200 bar bei Raumtemperatur eingestellt. Je nach Zieltemperatur steigt der Druck nach dem „Hochheizen“ der Zelle auf 1450 bis 1700 bar an.

Tabelle 6: Parameter der durchgeführten Experimente

Bezeichnung	$T$ /°C	Initiator	$c_{0, \text{Initiator}}$ /mmol·L <sup>-1</sup>	Zusatz #1	$c_{0, \text{zusatz1}}$ /mol·L <sup>-1</sup>	Zusatz #2	$c_{0, \text{zusatz2}}$ /mol·L <sup>-1</sup>
BHD01	55	BPO	0.013	-	-	-	-
BHD02	55	BPO	0.013	DME	0.003	-	-
BHD03	55	BPO	0.010	DME	0.003	-	-
BHD04	60	BPO	0.013	DME	0.005	BDFE	0.085
BHD05	70	BPO	0.013	BDFE	0.146	-	-
BHD06	70	BPO	0.013	BDFE	0.146	-	-
BHD07	90	BPO	0.013	BDFE	0.146	-	-
BHD08	100	BPO	0.013	BDFE	0.292	-	-
BHD09	55	BPO	0.013	BDFE	0.073	-	-
BHD10	80	BPO	0.013	BDFE	0.073	-	-
BHD11	80	BPO	0.013	BDFE	0.002	-	-
BHD12	70	BPO	0.013	BDFE	0.005	-	-
BHD13	90	BPO	0.013	BDFE	0.005	-	-
BHD14	60	BPO	0.013	BDFE	0.004	-	-
BHD15	70	BPO	0.003	BDFE	0.004	-	-
BHD16	70	BPO	0.016	BDFE	0.004	-	-
BHD18	90	BPO	0.013	BDFE	0.005	-	-
BHD19	60	BPO	0.033	BDFE	0.009	-	-
BHD20	90	BPO	0.017	BDFE	0.009	-	-
BHD22	70	BPO	0.017	BDFE	0.089	-	-
BHD23	70	BPO	0.044	BDFE	0.089	-	-
BHD24	90	TBPO	0.333	DVE	0.029	-	-
BHD25	90	TBPO	0.167	DVE	0.118	-	-
BHD26		TBPO	0.370	DVE	0.120	HFE	0.182
BHD27	90	TBPO	90	DVE	0.015	HFE	0.3
BHD28	80	TBPO	812	BDFE	0.077	-	-
BHD29	90	TBPO	812	BDFE	0.077	-	-
BHD30	80	TBPO	812	BDFE	0.089	-	-
BHD31	60	TBPO	812	BDFE	0.089	-	-

## 7.2 Optimierung des GPC-MALLS-Aufbaus

Das untersuchte System bestehend aus Copolymeren von VDF-HFP-BDFE gelöst in Dimethylacetamid erwies sich als nicht ideal. Das Brechungsindexinkrement ( $dn/dc = -0.035$ ) hat einen niedrigen Betrag, was eine geringe Streuintensität bewirkt und die Konzentrationsdetektion im RI-Detektor erschwert. Während der verwendete DAWN Helios Detektor sensitiv genug für die geringe Streuintensität ist, lieferte der verwendete RI-Detektor an den Flanken der Elugramme anfangs ein geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. In Abbildung 38 ist die hochmolekulare Flanke einer typischen Messung dargestellt.

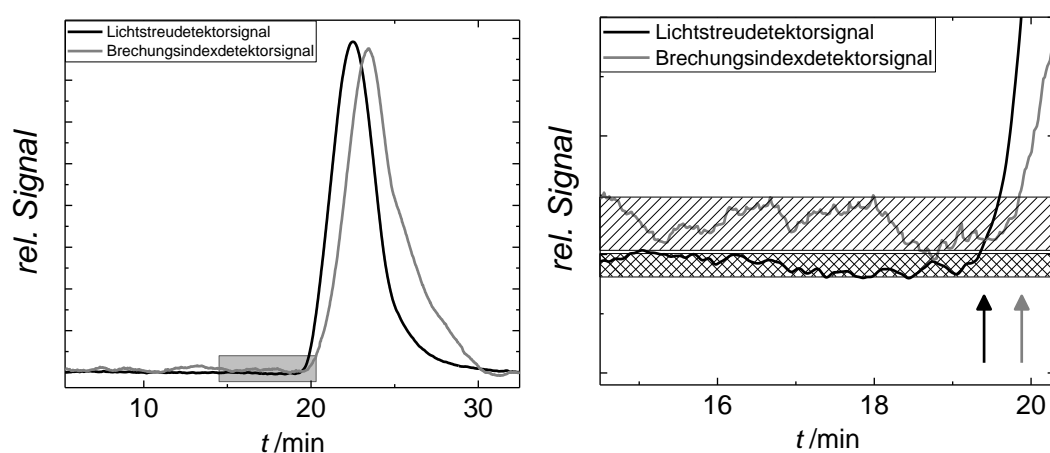


Abbildung 38: Vergleich der Signal-zu-Rausch Verhältnisse von Lichtstreuendetektor ( $90^\circ$ ) und Brechungsindexdetektor. In der Vergrößerung im rechten Bild ist das Ausmaß des Rauschens durch Schraffur angedeutet. Die Pfeile markieren den Beginn des Signals für die Lichtstreuung (schwarz) und die RI-Messung (grau).

Das RI-Signal verlässt den Bereich des Rauschens deutlich später als das Lichtstreuungssignal, siehe Abbildung 38.

Die zweite Schwierigkeit betrifft die Auftrennung der Proben. Es gibt Anzeichen, dass die Trennung der Polymerproben nicht ausschließlich nach dem Größenausschlussmechanismus stattfindet. Darauf deuten die während der Messung generierten Molmassen/Zeit-Diagramme hin, wie in Abbildung 39 zu sehen ist. Weil bei konstantem Eluentenfluss gearbeitet wird, sind Zeit und Elutionsvolumen proportional und werden in folgenden Darstellungen dieser Art synonym verwendet.

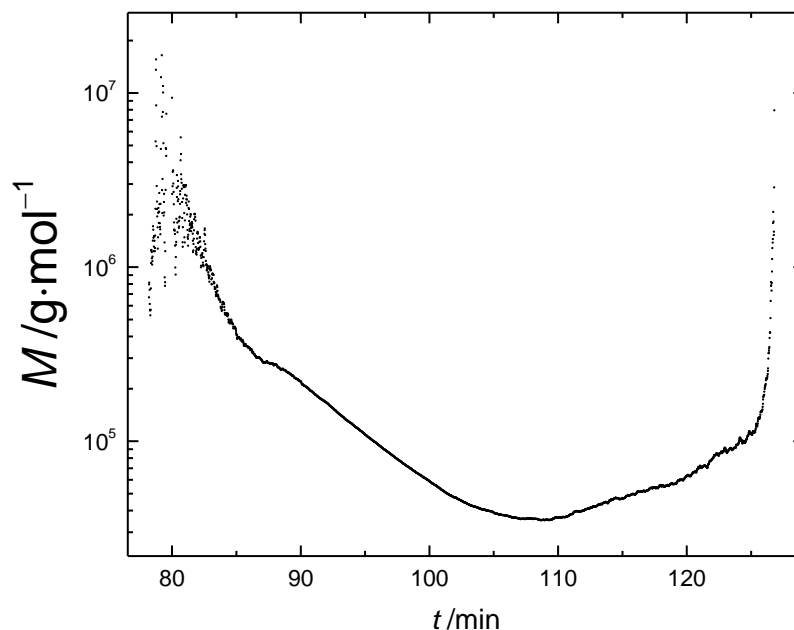


Abbildung 39: Beispiel für ein gemessenes Molmassen/Zeit-Diagramm bei einer Flussrate von 0.25 mL/min.

Während das Rauschen am Anfang der Probe auf das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis in der RI-Detektion zurückgeführt werden kann, ist der bei ca. 100 Minuten Elutionszeit zu sehende Anstieg der gemessenen Molmasse auf eine Wechselwirkung von Polymermolekülen mit der stationären Phase zurückzuführen, denn der Anstieg der Molmasse von ca.  $3.2 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 108 Minuten auf ca.  $1.0 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 125 Minuten steht im Widerspruch zur Annahme, dass nach hydrodynamischem Radius getrennt wird, denn ein so starker Anstieg der Molmasse bei gleichzeitiger Abnahme des Radius ist geometrisch nicht möglich. Unter optimalen Bedingungen sollte der Verlauf der Molmasse gegen das Volumen die Form einer Kalibrierkurve aus der konventionellen GPC (siehe Abbildung 40) haben.

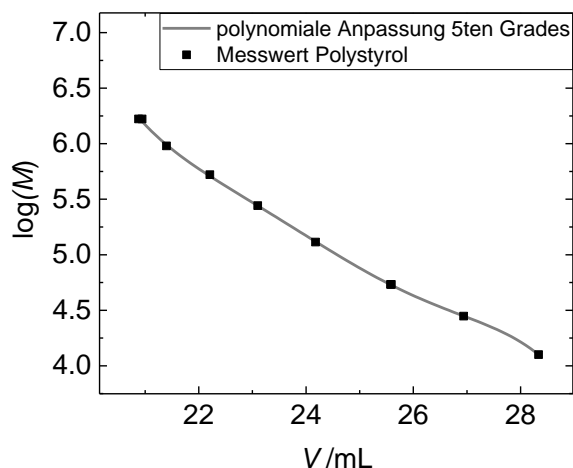


Abbildung 40: Beispiel für eine GPC-Kalibrationskurve aus der konventionellen Kalibrierung

Ist bei hohen Elutionsvolumina das Ende der Trennleistung erreicht, fallen typischerweise alle Molmassen unterhalb des Trennbereichs zusammen, in der Folge knickt die Kalibrierkurve oberhalb entsprechender Volumina nach unten ab. Der gemessene Anstieg der Molmasse spricht deshalb für eine Auftrennung, die nicht nach GPC-Mechanismus läuft (vgl. Abbildung 39). Vereinzelt große Moleküle, die durch eine Wechselwirkung mit der stationären Phase in diesem Bereich neben überwiegend sehr kleinen Molekülen eluieren, können den Messwert zu größeren Molmassen verfälschen, da mit der statischen Lichtstreuung immer  $M_w$  gemessen wird, siehe Abschnitt 4.3.2.

Weil verzweigte Proben betrachtet werden, ist mit Abweichungen vom Idealverhalten zu rechnen. Verzweigte Moleküle bilden kompaktere Polymerknäule in stark verdünnter Lösung aus als lineare Proben gleicher Molmasse, haben damit einen geringen hydrodynamischen Radius und eluieren später. Weil die stärkste relative Kompaktierung der Knäule im hochmolekularen Bereich zu erwarten ist, sollten diese Mechanismen zu einem Abflachen der Molmasse zu Beginn der Elution, statt zu einem Anstieg am Ende der Elution führen.

Die Herangehensweise zur Lösung dieses Problems ist in den folgenden Abschnitten diskutiert.

### 7.2.1 Variation des Flussmittels

Der gemessene Verlauf der Molmassen mit dem Elutionsvolumen kann durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Polymer und Säulenpackung hervorgerufen werden. Diese Wechselwirkung sollte durch das zugesetzte Lithiumbromid unterdrückt werden. Versuchsweise wurde die dreifache Menge Lithiumbromid verwendet (3g/L), was keine Änderung bewirkte. Auch ein anderes Lösungsmittel kann eventuell auftretende Polymer-Säulen-Interaktion verhindern, deshalb wurde anstelle von DMAc N-Methylpyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel untersucht. NMP ist strukturell sehr ähnlich zu DMAc und hat einen geringfügig höheren Brechungsindex ( $n=1.47$ ), sodass sich ein  $dn/dc$  von  $-0.053$  ergibt. In Abbildung 41 ist der Vergleich des Elutionsverhaltens einer Probe mit DMAc und NMP als Laufmittel dargestellt.

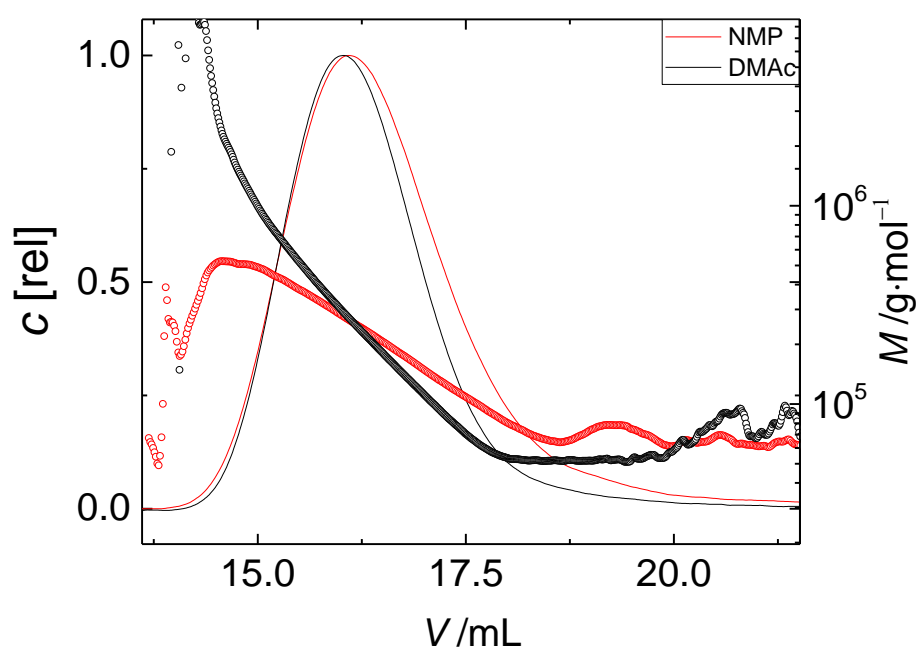


Abbildung 41: Vergleich zweier Elutionskurven (durchgezogene Linien) der Probe BHD14 mit NMP (rot) und DMAc (schwarz) als Lösungsmittel. Die über die MALLS-Messung bestimmten Molmassen sind als Kreise dargestellt.

Die Messung mit NMP zeigt eine bessere Auftrennung, was am flacheren Verlauf der Molmassen mit dem Elutionsvolumen zu sehen ist (Abbildung 41, gepunktete Linien), das eigentliche Problem des „Abknickens“ der Linien bleibt aber bestehen. Die

Mark-Houwink-Auftragung legt nahe, dass die untersuchten Polymere in NMP besser gelöst werden. In Abbildung 42 ist die MH-Auftragung aus derselben Messung abgebildet.

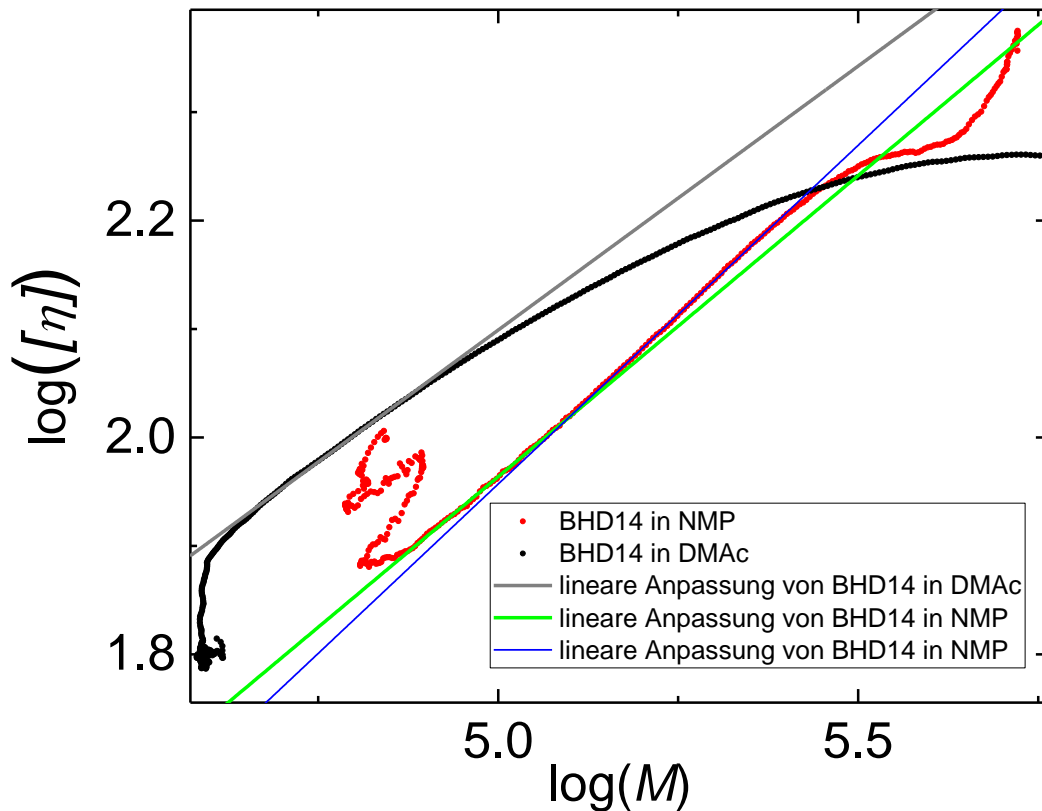


Abbildung 42: Mark-Houwink-Plots von der Probe BHD14 in NMP (rote Punkte) und in DMAc (schwarze Punkte)

Die schwarz gepunktete Kurve stammt aus der Messung in DMAc und zeigt im Anfangsbereich eine Steigung (Mark-Houwink  $a$ -Wert) von 0.47 (gekennzeichnet mit der grauen Linie, bezogen auf den  $\log(M)$ -Bereich zwischen 4.65 - 4.9). Ab einem  $\log(M)$ -Wert von 5 verringert sich die Steigung stark, was für viel Verzweigung in diesem Bereich spricht (siehe Abschnitt 4.3.3). Im Gegensatz dazu zeigt die Probe mit NMP als Lösungsmittel einen geringfügigen Anstieg der Steigung. Für den  $\log(M)$ -Bereich 4.9 - 5.1 ergibt sich eine Steigung von 5.55 (in Abbildung 42 gekennzeichnet mit der grünen Linie), während sich im  $\log(M)$ -Bereich von 5.2 bis 5.4



eine Steigung von 6.24 ergibt (gekennzeichnet mit der blauen Linie). Erst oberhalb von  $\log(M) = 5.5$  ist ein Abknicken zu sehen, was auf Verzweigungen hindeutet.

### 7.2.2 Optimierung der Empfindlichkeit

Am Anfang der Elugramme ist ein Rauschen zu erkennen, was auf die geringe Polymerkonzentration und damit einhergehend geringe Signalintensität zurückgeführt wird, siehe Abbildung 39 im Bereich unterhalb von 90 Minuten. Somit kann das Konzentrationssignal an den Rändern des Polymersignals im Rauschen untergehen, was in Abbildung 43 veranschaulicht ist.

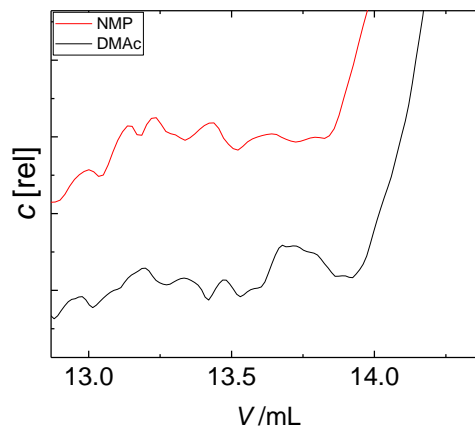


Abbildung 43: Vergrößerung der hochmolekularen Flanke aus Abbildung 41

Könnte das Rauschen der Basislinie in diesem Bereich verringert werden, ließen sich die Lichtstreudaten für die in diesem Bereich liegenden sehr großen Moleküle auswerten.

Daher wurde versucht, die Empfindlichkeit über eine Erhöhung des Brechungsindexinkrements – genau genommen des Betrages des Brechungsindexinkrements – zu vergrößern. Durch die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches (90 vol% DMAc ( $n=1.4304$ ), 10 vol% Anisol ( $n=1.516$ )) kann mit höherem Betrag des Brechungsindexinkrements gearbeitet werden, allerdings führte die durch das Anisol hervorgerufene Streuung dazu, dass das Lichtstreuensignal während der Elution des Polymers negativ zur Lösungsmittelbasislinie ausfiel und damit nicht mehr auszuwerten war. Die Verwendung von NMP verbessert die Empfindlichkeit nur geringfügig.

Um das Rauschen zu minimieren, wurden verschiedene Brechungsindexdetektoren getestet (Wyatt Optilab Rex, Waters, Agilent), um zu überprüfen, ob die Messempfindlichkeit des RI-Detektors ein begrenzender Faktor ist. Dabei zeigte sich, dass der ursprünglich verwendete Detektor von Malvern/Viscotek mit die beste Empfindlichkeit aufweist.

Weil das Signal des RI-Detektors druckabhängig ist, wurde untersucht, ob das Rauschen der Basislinie durch Pumpenpulsation verursacht werden kann. Dazu wurde das Kombinationsgerät (Degasser, Pumpe, Autosampler) GPCMax der Firma Malvern gegen die Pumpe PSS SECurity (Agilent 1290) ausgetauscht. In Abbildung 44 sind Elugramme der Probe „BHD19“ unter Benutzung beider Pumpensysteme dargestellt. In der Vergrößerung im Einschub ist deutlich das verbesserte Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu sehen.

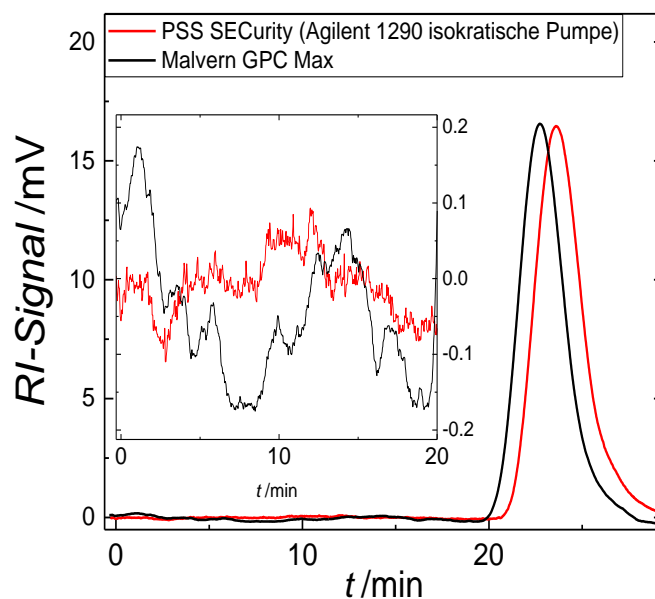


Abbildung 44: Elugramme der Probe „BHD19“ unter Variation der verwendeten Pumpe. Im Einschub ist eine Vergrößerung des Basislinienbereiches dargestellt.

Das in Abbildung 44 in der Vergrößerung zu sehende Elugramm aus der Messung mit der neuen Pumpe (PSS SECurity, rote Kurve) zeigt ein hochfrequentes Rauschen, welches sich durch die Pumpeneinstellungen für den Kolbenhub und die Kompressi-

bilität weiter verbessern ließ. Für DMAc wurden ein optimaler Kolbenhub von 40  $\mu\text{L}$  sowie eine Kompressibilität von  $9.0 \cdot 10^{-5}$  bar (typischerweise angegeben als  $90 \cdot 10^{-6}$  bar) identifiziert. Somit konnte die Empfindlichkeit der Konzentrationsmessung maßgeblich verbessert werden.

Weiterhin wurde die Trennung optimiert. Der Einsatz von NMP als Lösungsmittel hat dabei nicht geholfen, stattdessen wurde die Flussrate und die Säulentemperatur variiert. In Abbildung 45 ist zu sehen, dass eine Verringerung der Flussrate von  $1.00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  auf  $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  bei einer Säulentemperatur von  $70^\circ\text{C}$  zu einer Verschlechterung geführt hat. Die relativ hohe Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  wurde verwendet, um herauszufinden, ob eine van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Polymermolekülen und stationärer Phase auftritt, in diesem Fall hätte die höhere Temperatur diese Wechselwirkung abgeschwächt und damit für bessere Ergebnisse gesorgt; diese Wirkung blieb jedoch aus.

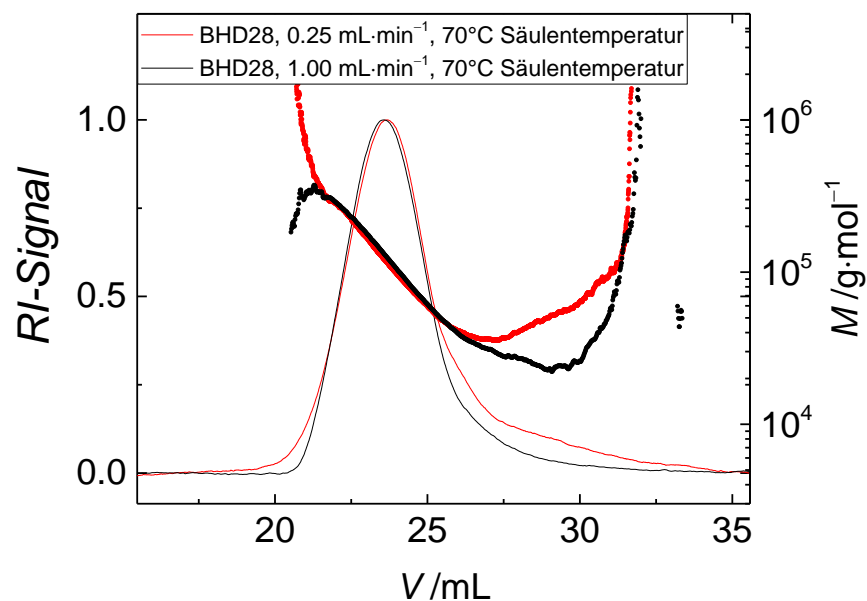


Abbildung 45: Vergleich der Ergebnisse bei zwei verschiedenen Flussraten bei der Messung der Probe „BHD29“. Die Elugrammkurven sind bezogen auf die maximale RI-Signalintensität auf 1 normiert.

Während das Ausreißen der Molmasse auf der hochmolekularen Flanke beider Elugramme lediglich auf ein geringes Konzentrationssignal hindeuten, ist auf der niedermolekularen Flanke zu sehen, dass beim niedrigen Fluss das „Abknicken“ zu hohen

Molmassen bereits nach einem kleineren Elutionsvolumen auftritt. Der geringere Fluss liefert hier die schlechtere Auftrennung der Probe. Ein Grund dafür könnte in vergrößerter Pumpenpulsation liegen, da die verwendete Pumpe auf einen Lösungsmittelfluss zwischen 1 und 2 mL·min<sup>-1</sup> optimiert ist.

Eine Verringerung der Temperatur führte zu einer deutlichen Verbesserung der Trennung. Um die Temperaturregelung des Säulenofens effizient laufen zu lassen, wurde eine Temperatur von 35°C nicht unterschritten. Bei 35°C wurden die Flussraten 0.5, 0.65, 0.8 und 1.0 mL·min<sup>-1</sup> ausprobiert, dabei erwies sich ein Fluss von 0.65 mL·min<sup>-1</sup> als optimal.

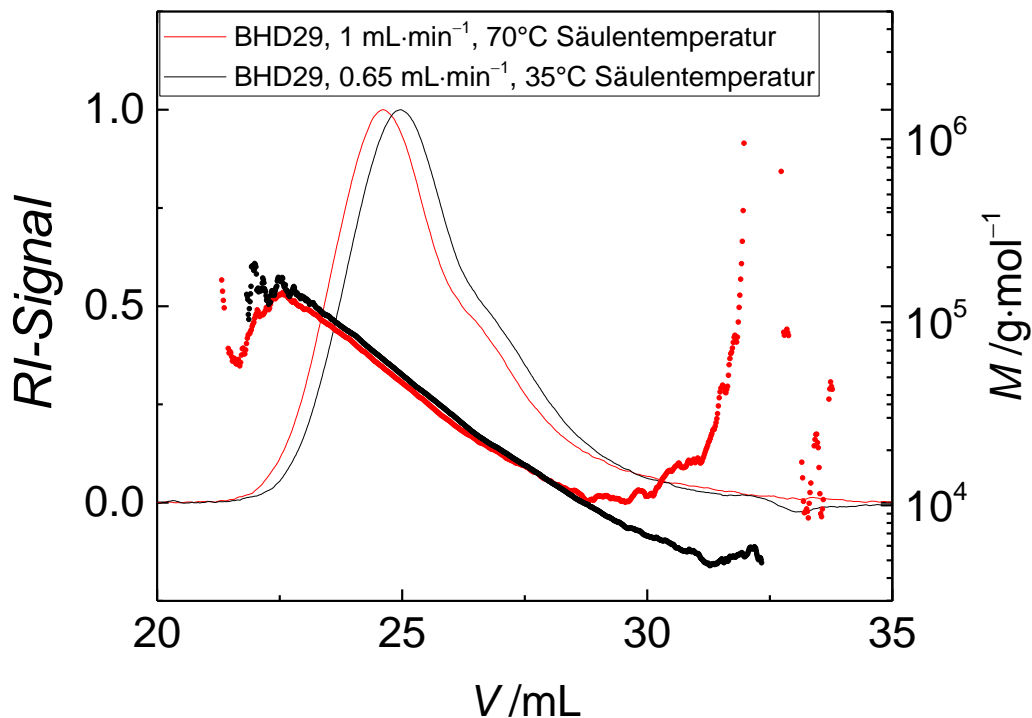


Abbildung 46: Vergleich der Messergebnisse bei verschiedenen Flussraten und Temperaturen

In Abbildung 46 ist der Vergleich zwischen Messbedingungen 1.0 mL·min<sup>-1</sup> bei 70°C (rot) und 0.65 mL·min<sup>-1</sup> bei 35°C (schwarz) dargestellt. Die Linien entsprechen dem Konzentrationssignal des RI-Detektors und sind auf eine Amplitude von 1 normiert.

Die gepunkteten Werte entsprechen den zu jedem Zeitpunkt gemessenen Molmassen. Bei 35°C und einem Fluss von 0.65 mL·min<sup>-1</sup> konnte das starke Ausreißen zu sehr hohen Molmassen bei hohen Elutionsvolumina weitestgehend unterdrückt werden. Nichtsdestotrotz tritt ab ca. 26 mL eine Änderung der Steigung auf, die nicht typisch für Auftrennung nach GPC-Mechanismus ist. Ab ca. 30 mL flacht die Kurve stark ab und entspricht damit keinem idealen Elutionsverhalten. Auch die der Molmasse zugrundeliegenden Berry-Auftragungen weisen Rauschen, bzw. Messunsicherheit der einzelnen Winkel auf, was in Abbildung 47 dargestellt ist.

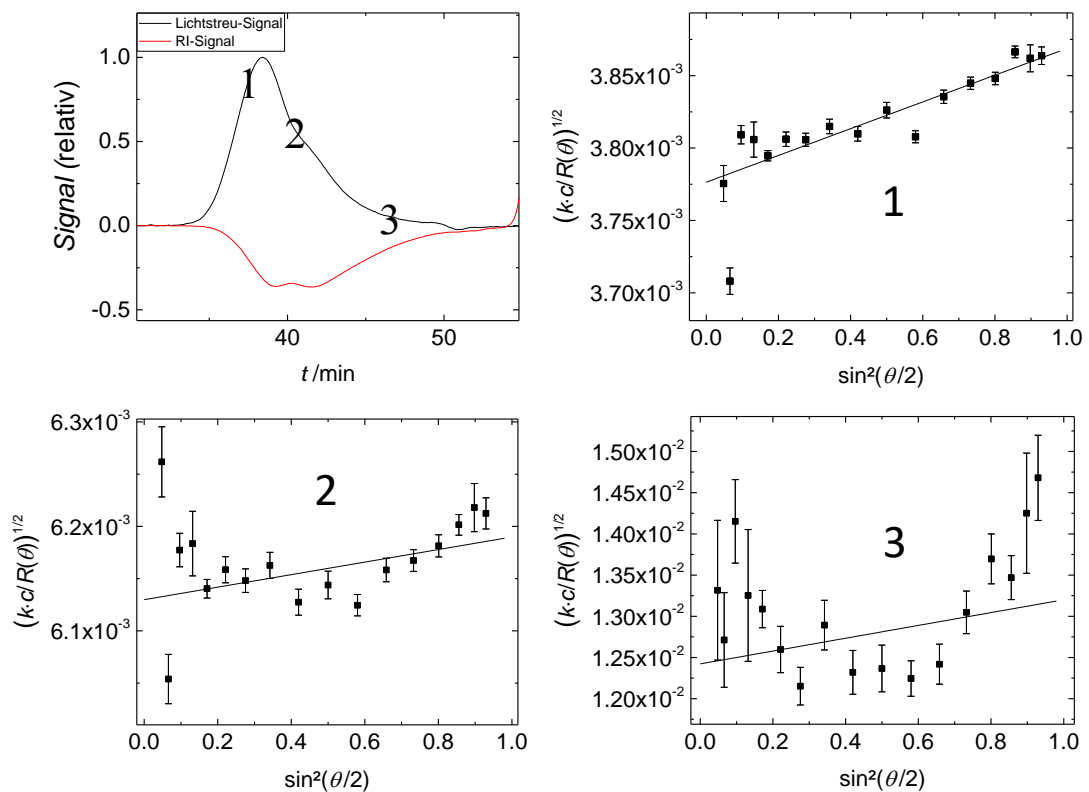


Abbildung 47: Berry Auftragungen (oben rechts und unten) zu drei Punkten des Elugramms (oben links), gekennzeichnet mit Ziffern 1-3. 1: 37.52 Minuten, 2: 40.50 Minuten und 3: 46.55 Minuten

Während die Lichtstreuung im hochmolekularen Teil (bis 39 Minuten) eine Gerade in der Berry-Auftragung ergibt – die beiden kleinsten Winkel streuen stark und werden mit entsprechendem Fehler in die Berechnung der linearen Regression einbezogen – zeigen die folgenden Lichtstreuungen eine Verschlechterung der Ergeb-

nisse, die sich in Form von nach oben ausreißenden Werten bei kleinen Winkeln äußert. Dieser Befund spricht für den sogenannten Ankereffekt<sup>[92]</sup>. Dabei wird angenommen, dass ein Teil eines verzweigten Moleküls ein Knäuel bildet, welches klein genug ist, um in eine Pore hinein zu diffundieren und somit das gesamte Molekül retardiert.

Eine mögliche Lösung für dieses Problem ist die Extrapolation der Molmassen-Elutionsvolumen-Beziehung aus der ersten Hälfte der Elutionskurve auf die zweite Hälfte.

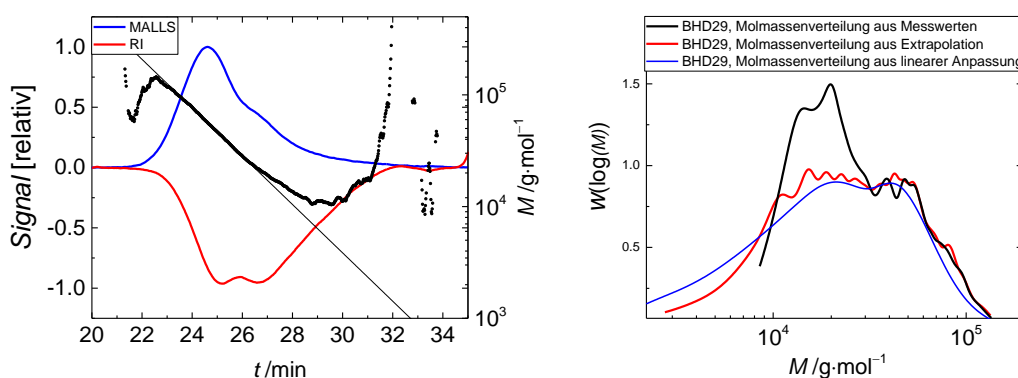


Abbildung 48: Links: Elugramme aus RI-Detektion (rote Linie) und MALLS-Detektion (blaue Linie) der Probe BHD29 bei einem Fluss von 1 mL·min<sup>-1</sup>. Die schwarzen Punkte geben die gemessenen Molmassen (rechte Achse) wieder, die schwarze Linie entspricht einer Anpassung im Bereich 24.2 bis 25.1 mL. Rechts sind die jeweils resultierenden Molmassenverteilungen zu sehen.

In Abbildung 48 ist eine solche Extrapolation im linken Teil gezeigt. Sowohl das Integral des RI-Signals, als auch das Integral der Molmassenverteilung sind proportional zu einer Masse. Jene Massenfraktionen, die ab 29 Minuten eluieren, werden ohne den Extrapolationsschritt wieder höheren Massen zugeordnet und die kleinste auftretende Molmasse wird vom Minimum der links dargestellten gemessenen Molmassen definiert. Entsprechend wird diese Fraktion in der Molmassenverteilung (zu sehen im rechten Teil der Abbildung, schwarze Kurve) dem Bereich  $1 \cdot 10^4$  bis  $3 \cdot 10^4$  g·mol<sup>-1</sup> zugeordnet. Wird die Extrapolation der Volumen-Molmassen-Beziehung

verwendet, wird diese Massenfraktion geringeren Molmassen zugeordnet (rechter Teil der Abbildung, rote Kurve). Die resultierende Kurve weist ein starkes Rauschen auf, welches aus kleinen Schwankungen der gemessenen Molmassen resultiert. Wird nicht nur der niedermolekulare Teil extrapoliert, sondern der gesamte Molmassen-Elutionszeit-Verlauf linear angenähert, ergibt sich die blaue Kurve (Abbildung 48 rechts). Auch wenn die Ergebnisse dieser Methode näher an der Realität liegen, handelt es sich bei diesem Extrapolationsschritt um einen starken manuellen Eingriff in die Messwerte, und der lineare Zusammenhang von  $\log(M)$  mit der Zeit muss nicht gegeben sein, beispielsweise wenn die Ausschlussgröße der Säulen erreicht ist.

### 7.2.3 Fehlerbetrachtung

Obwohl es sich bei der MALLS-Messung um eine absolute Methode handelt, sind einige Kalibrierungen notwendig, um zum Endergebnis zu gelangen. Folgende Größen müssen kalibriert werden:

- RI-Detektor: Eine Brechungsindexdifferenz  $dn$  muss in eine definierte Spannung  $U$  umgewandelt werden, das Datenaufnahmesystem muss diesen Faktor  $dV/dn$  kennen.
- Pumpengenauigkeit: Das RI-Signal liefert für jeden Messpunkt eine Konzentration. Das Integral dieser Konzentrationen über das Elutionsvolumen ist proportional zur injizierten Masse  $m_{\text{injiz.}}$  (bei einer Probenkonzentration von 2 mg/mL und einem Probenvolumen von 100  $\mu\text{L}$  ergibt sich eine Masse von 200  $\mu\text{g}$ ). Ein vom definierten Wert abweichender Lösungsmittelfluss verfälscht die  $dn/dc$ -Bestimmung und damit alle Lichtstreuungsergebnisse. Zur Berechnung werden die RI-Messwerte (die Rohdaten entsprechen einem „ $dn$ “) aufsummiert, mit dem Volumenelement  $\Delta V$  multipliziert und mit der injizierten Masse ins Verhältnis gesetzt.

$$\frac{dn}{dc} = \left( \sum_{\text{Peak-Anfang}}^{\text{Peak-Ende}} dn \cdot \Delta V \right) \cdot m_{\text{injiz.}}^{-1}$$

Der Fehler von  $\Delta V$  überträgt sich also direkt in den Wert für  $dn/dc$ . Bei einem Lösungsmittelfluss  $\dot{V}$  von 1  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und einer Messfrequenz  $f_M$  von 2 Hz ergibt sich ein  $\Delta V$  von  $\dot{V}/f_M = 8.333 \mu\text{L}$  je Messwert.

- MALLS-Detektor: Der Absolutwert für die Streuung von Toluol bei Raumtemperatur im 90°-Winkel wird über hochreines Toluol gemessen. Verunreinigungen, insbesondere Partikel können diesen Wert verfälschen, was sich auf die berechneten Molmassen auswirkt. Der relative Intensitätsabgleich über alle Winkel erfolgt mit Polystyrol ( $M_P=30\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), welches fast isotrop streut. Es wird von einem Gyrationradius von 3 nm ausgegangen, was eine geringfügige Winkelabhängigkeit ergibt, die beim Gleichsetzen berücksichtigt wird. Je nach verwendetem Lösungsmittel kann der Gyrationradius aber variieren, was eine direkte Auswirkung auf die gemessenen Radien hätte.

Eine weitere Fehlerquelle bieten die Einwaagen: Zum Bestimmen des Brechungsindexinkrementes  $dn/dc$  müssen möglichst genaue Einwaagen vorliegen. Die verwendete Waage hat eine Genauigkeit von 0.01 mg, in der verwendeten Umgebung wurde teilweise nur eine Genauigkeit von 0.06 mg erreicht. Bei den typischerweise abgewogenen Massen von 3-6 mg Polymer und 2000-4000 mg Lösungsmittel ergibt sich ein vernachlässigbarer Fehler. Die Basislinienschwankungen im RI-Signal bei Verwendung des GPCMax-Systems haben eine deutlich größere Messunsicherheit bedingt.

#### 7.2.4 Ergebnis und Schlussfolgerung

Obwohl NMP geringfügig günstigere Eigenschaften bei Lichtstreuemessungen von dem in dieser Arbeit betrachteten Polymer zeigt, bietet es schlechtere Lösungseigenschaften für viele andere Polymere, weswegen es nicht weiter verwendet wurde. Durch die Anpassung der Säulentemperatur und der Flussrate konnte eine hinreichende Verbesserung der Ergebnisse bewirkt werden. Nichtsdestotrotz bleibt der niedermolekulare Teil der Messung fehlerbehaftet. Deshalb werden die Molmassen für den niedermolekularen Bereich extrapoliert wie in Abbildung 48 gezeigt. Die Werte aus diesem extrapolierten Bereich hängen von der gewählten Datengrundlage der Extrapolation ab, die „nach Augenmaß“ gewählt wird. Aus diesem Grund wurde der extrapolierte Teil der resultierenden Molmassenverteilungen beim folgenden Vergleich mit simulierten Verteilungen weniger stark gewichtet. Dennoch scheinen die



so gewonnenen Verteilungen sinnvoller als die aus den unbearbeiteten Messdaten gewonnenen, was in Abbildung 48 rechts deutlich wird.

Das System aus Lösungsmittel, Polymer, Säulen und Messmethode ist sehr herausfordernd, da das Brechungsindexinkrement sehr gering ist und insbesondere die Trennung von verzweigtem Polymer nicht nach dem Größenausschlussmechanismus abläuft. Mit den bewerkstelligten Optimierungen kann wenigstens ein wichtiger Teil der Messdaten ausgewertet und verwendet werden.

### 7.3 Messergebnisse aus der GPC-MALLS-Analyse

Bei den Experimenten mit BDFE zeichnet sich als Trend ab, dass die Molmassenverteilungen mit steigendem BDFE-Gehalt zu niedrigeren Molmassen verschoben werden.

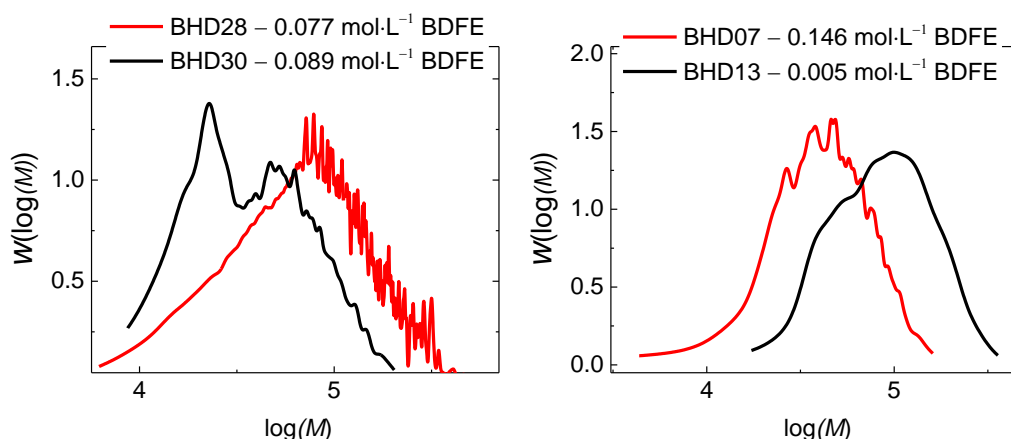


Abbildung 49: Molmassenverteilungen für Polymere aus Reaktionen mit Variation der BDFE-Konzentration bei 80°C (links) und 90°C (rechts)

In Abbildung 49 sind auf der linken Seite zwei Experimente gezeigt, die bei 80°C und einer Initiatorkonzentration von 0.812 mol·L<sup>-1</sup> TBPO durchgeführt wurden. Auf der rechten Seite sind Molmassenverteilungen aus Experimenten bei 90°C mit einer Initiatorkonzentration von 0.013 mol·L<sup>-1</sup> BPO durchgeführt wurden. In beiden Fällen zeigt sich ein klarer Trend zu niedrigeren Molmassen.

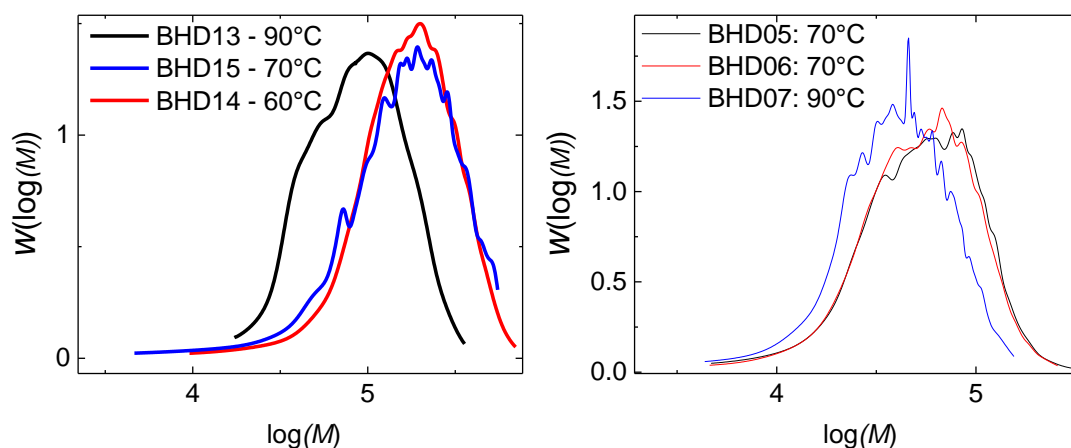


Abbildung 50: Molmassenverteilungen für Polymere mit Variation der Temperatur bei identischen Konzentrationsverhältnissen

Bei der Erhöhung der Temperatur und ansonsten gleichbleibenden Bedingungen zeigt sich eine Verschiebung in Richtung niedrigerer Molmassen, wie in Abbildung 50 zu sehen ist. Im Fokus dieser Arbeit steht die Konformationsanalyse über die Viskositäts- und MALLS-Detektoren, aber besonders die Messung der Gyrationsradien zeigt viel Rauschen und eine besonders starke Abhängigkeit gegenüber Auswertungsparametern. In Abbildung 51 sind neben den Molmassenverteilungen Viskositätsdaten (links) und Gyrationsradien (rechts) dargestellt. Während die Gyrationsradien in dem bei 90°C hergestellten Polymer (BHD07) deutlich steiler mit der Molmasse ansteigen als die des bei 70°C hergestellten Polymers (BHD06), zeigt sich in der Mark-Houwink-Darstellung praktisch identisches Verhalten.

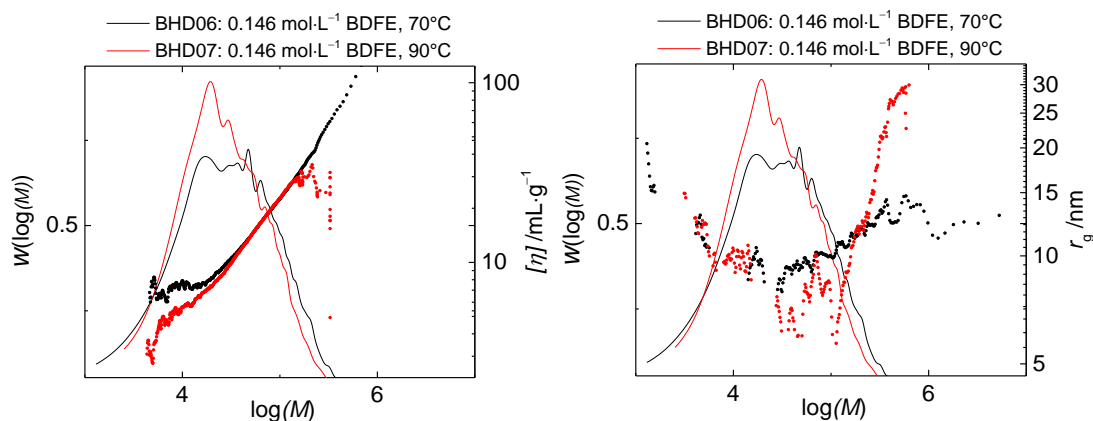


Abbildung 51: Viskositätsdaten (links) und Gyrationradien (rechts) unter Variation der Temperatur, jeweils als Punkte dargestellt. Gezeigt sind die Proben BHD06 und BHD07, zur besseren Vergleichbarkeit sind die Molmassenverteilungen als Linien mit dargestellt.

Die Bereiche unterhalb von  $\log(M) = 4.5$  und oberhalb von  $\log(M) = 5.5$  können wegen der geringen Signalqualität nicht berücksichtigt werden.

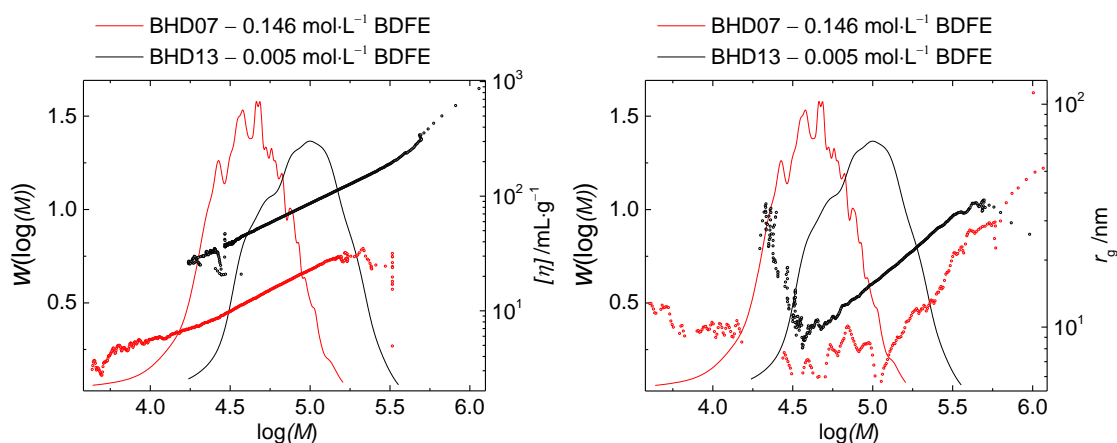


Abbildung 52: Viskositätsdaten (links) und Gyrationradien (rechts) unter Variation der BDFE-Konzentration. Dargestellt sind die Proben BHD07 und BHD13. zur besseren Vergleichbarkeit sind die Molmassenverteilungen als Linien mit gezeigt.

Bei Variation der BDFE-Konzentration zeigen sich deutlichere Unterschiede, wie in Abbildung 52 zu sehen ist. Die Werte von verzweigten- und unverzweigten Proben liegen sowohl im Mark-Houwink-Plot (links), als auch im  $r_g$ -Konformationsplot (rechts) signifikant auseinander, die höhere Konzentration an BDFE bewirkt eindeutig eine Kompaktierung der Polymerknäule. Anhand des  $r_g$ -Konformationsplots (rechts) lässt sich gut zeigen, wie die damit einhergehende höhere Langkettenverzweigungsdichte zu einer starken Verminderung des Messsignals führt und die gemessenen Radien wesentlich verrauschter sind. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 53 oben zwei exemplarische Zimmauftragungen der Proben gezeigt; beide ergeben etwa eine Molmasse von  $5.01 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , was eine hohe Streuintensität gewährleistet. Auch die Konzentration ist ausreichend hoch für ein gutes Signal und trotzdem ergibt sich in der Probe BHD07 keine Gerade in der Zimmauftragung.

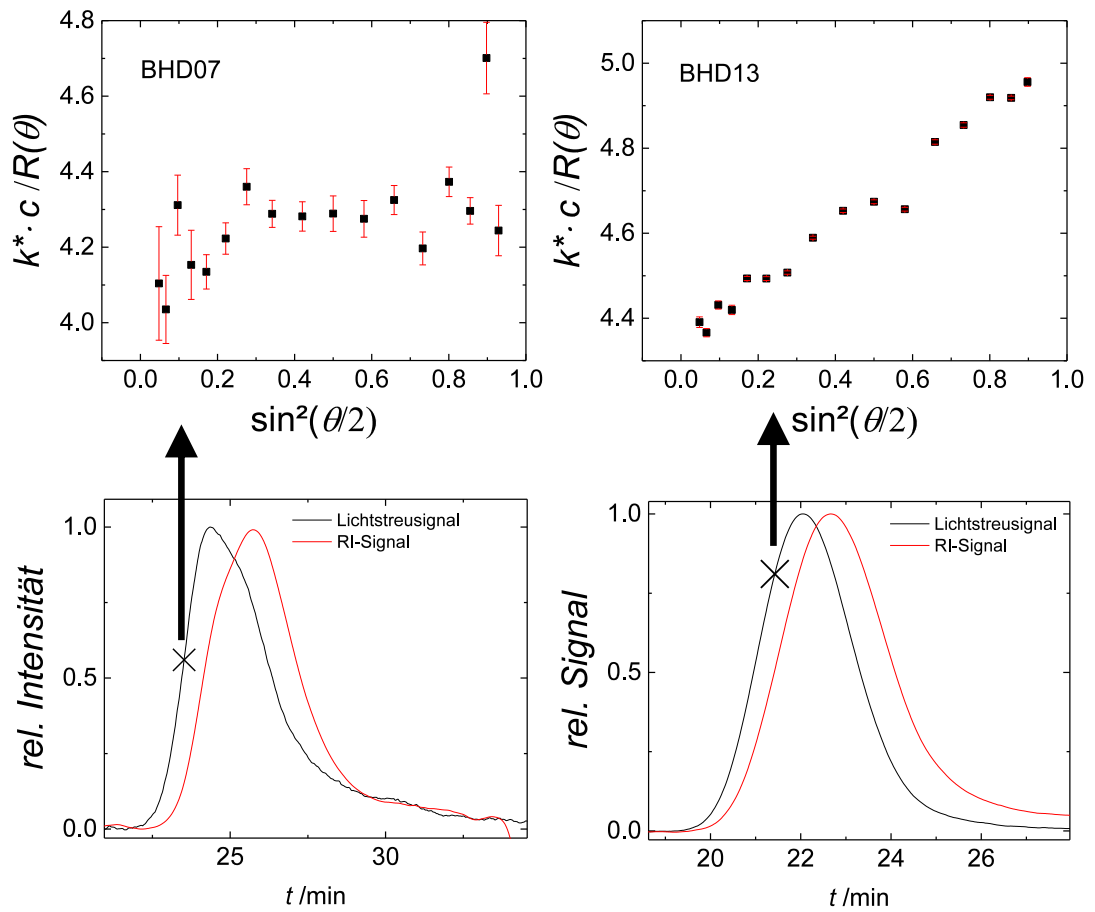


Abbildung 53: Oben: Zimmauftragungen der Proben BHD07 und BHD13, unten die dazugehörigen Elugramme

Die Fehlerbalken der einzelnen Winkel beziehen sich auf die Schwankung eines Messwerts relativ zum vorherigen- und nachfolgenden Wert, was ein Indiz für eine inhomogene Polymerfraktion, bzw. schlechte Trennung ist, genau wie die Abweichung vom linearen Verlauf der Zimmauftragung.

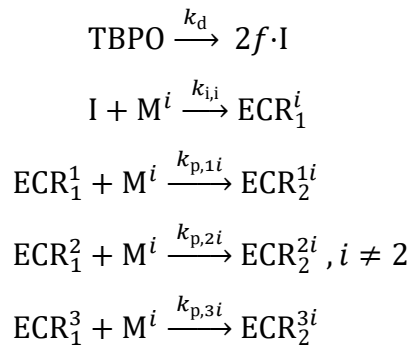
## 7.4 Kinetische Simulationen

### 7.4.1 Kinetisches Modell und Koeffizienten

Durch die Behandlung mit dem Pen-Ultimate-Modell ist die Anzahl der Reaktionen durch die Kombinationsmöglichkeiten der vielen radikalischen Spezies bei der Terminierung auf 129 erhöht, während das Terminal-Modell nur 36 Reaktionen benötigen würde. Im folgenden Reaktionsschema sind die Monomertypen in Zahlen gefasst: 1 für VDF, 2 für HFP und 3 für BDFE. ECR steht für „end-chain radikal“ und MCRS bzw. MCRL stehen für „mid-chain radikal“ aus Backbiting (MCRS) und aus Transfer zum Polymer (MCRL). Die Kettenlänge ist nachfolgend als tiefgestellter Index angegeben, der Monomertyp (bzw. die Monomertypen) als hochgestellter Index.

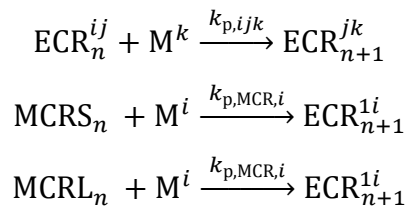
---

Initiierung (ausformuliert: 12 Reaktionen):



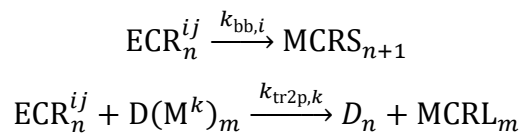

---

Propagation mit  $i, j \neq 2, 2$  und  $j, k \neq 2, 2$  (ausformuliert: 28 Reaktionen):

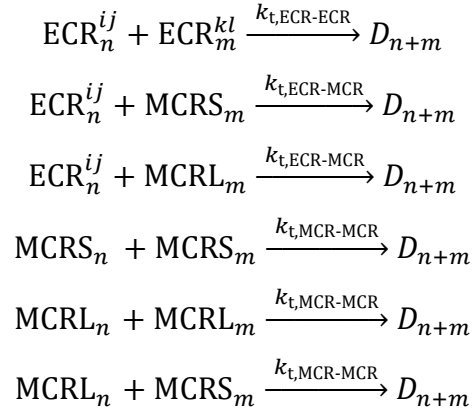



---

Intra- und intermolekularer Transfer zum Polymer (ausformuliert: 22 Reaktionen):



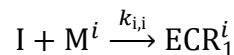
Terminierung mit  $i,j$  und  $k,l \neq 2,2$  sowie  $j$  nicht vorhanden wenn  $n = 1$  und  $l$  nicht vorhanden wenn  $m = 1$  (ausformuliert: 85 Reaktionen):



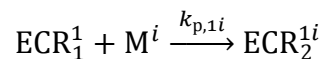
Ein ausformuliertes Schema findet sich im Anhang im Abschnitt 10.1.

Die Werte für die Propagationskoeffizienten der Copolymerisation von VDF und HFP sind aus der Arbeit von R. Siegmann bekannt. Aus der pen-ultimate Formulierung ergeben sich 7 Reaktionen, da die Entstehung von HFP-HFP-Blöcken derart langsam abläuft, dass sie kaum messbar ist. Die Erweiterung zu einer terPolymerisation mit den Monomere VDF, HFP und BDFE liefert in der pen-ultimate Formulierung 23 Reaktionen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der 16 Reaktionen unter Beteiligung von BDFE wurden über die  $r$ -Werte der VDF-BDFE Copolymerisation<sup>[93]</sup> geschätzt. Dabei wurden die Verhältnisse der verschiedenen Geschwindigkeitskoeffizienten auf die terPolymerisation übertragen und die vorletzte Einheit vernachlässigt. Weil das BDFE im Unterschuss vorliegt und die entsprechenden Reaktionen selten stattfinden, ist der dabei in Kauf genommene Fehler gering.

Die Koeffizienten für die Initiierung  $k_i$



und den ersten Anlagerungsschritt an ein Radikal der Länge 1



wurden ebenfalls grob genähert, indem die Werte der Koeffizienten der entsprechenden VDF(-VDF)-Einheit verwendet wurden, also beispielsweise  $k_{i,\text{HFP}} = k_{p,\text{VDF-HFP}} =$

$k_{p,VDF-VDF-HFP}$ . Auch diese Reaktionen finden im Vergleich zu den Propagationsreaktionen sehr selten statt, auch diese Schätzung sollte also keinen großen Einfluss auf die Ergebnisse haben.

Alle übrigen unbekannten Parameter wurden über die Anpassung an die experimentellen Daten ermittelt.

### 7.4.2 Experimentelle Vergleichsdaten

Die für die Parameteranpassung verwendeten experimentellen Daten sind in Abbildung 54 gezeigt.

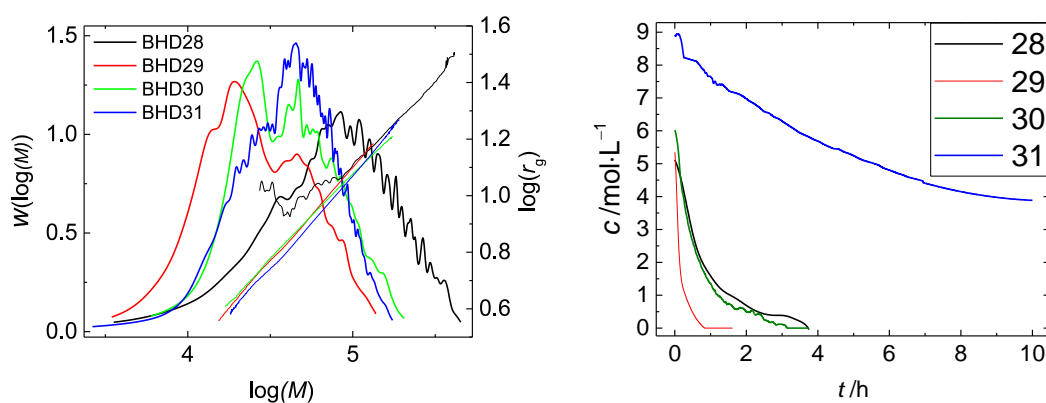


Abbildung 54: verwendete experimentelle Daten: links Daten aus den GPC-MALLS-Experimenten nach Beendigung der Reaktionen, rechts VDF-Konzentrationen aus den FT-IR-Spektren.

Während die Konzentrationen in einer guten Qualität vorliegen, zeigen insbesondere die Molmassenverteilungen die in Abschnitt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** geschilderten Probleme, der niedermolekulare Bereich der Molmassen-Elutionsvolumen-Kurve wurde daher extrapoliert.

### 7.4.3 PREDICI

Bei der Modellentwicklung und anfänglich als Referenz bei der Entwicklung von mcPolymer wurde PREDICI verwendet. Weil in dieser Arbeit von Anfang an die Untersuchung von mehrfach verzweigten Molekülen im Vordergrund stand, wurden



je 5 Spezies für wachsendes und totes Polymer definiert, mit jeweils 0-4 Langkettenverzweigungen, siehe Abbildung 55.

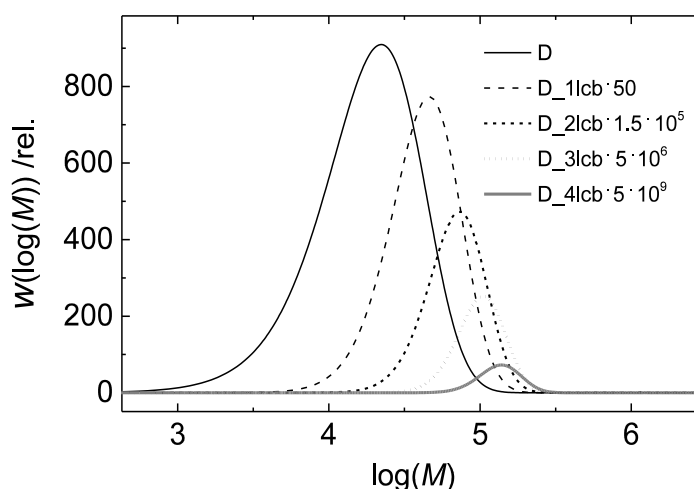


Abbildung 55: Molmassenverteilungen von totem Polymer, das 0-4 LCBs enthält. Zur besseren Darstellbarkeit sind die stark verzweigten Fraktionen mit dem angegebenen Faktor vergrößert.

Es zeigte sich, dass die Verwendung von mehreren Verteilungen für totes Polymer und entsprechend viele Transfer-zum-Polymer-Reaktionen zu einer erheblichen Verlangsamung führt. Es wird vermutet, dass eine Kopplung von Molmassenverteilungen mit dem Differenzialgleichungssystem der Reaktionsraten den Differentialgleichungslöser stört, bzw. zu sehr kleinen Schrittweiten führt, was die Simulationsgeschwindigkeit stark verlangsamt und insbesondere bei hohen Werten des Transfer-zum-Polymer-Koeffizienten auch zu Abstürzen des Programms beiträgt.

#### 7.4.4 mcPolymer

Über die kMC-Simulation können vielfältige Daten gewonnen werden. Der in Abschnitt 6.1 beschriebene Aufbau von mcPolymer erlaubt einen Zugriff auf mehr Informationen als experimentell zugänglich sind, da Informationen von einzelnen Molekülen abgefragt werden können, während in vielen Experimenten nur Mittelwerte über viele Moleküle gemessen werden können. In Abbildung 56 ist ein Beispiel gezeigt; während eine GPC-MALLS-Messung eine Molmassenverteilung und eine mittlere Verzweigungsdichte liefern kann, lassen sich aus den von mcPolymer er-

zeugten Daten über die Anwendung von Filterregeln Molmassenverteilungen von Molekülen mit bestimmten Eigenschaften erzeugen, wie in Abbildung 56 links zu sehen ist. Auch eine zeitliche Entwicklung von Eigenschaften lässt sich abfragen, wie in Abbildung 56 rechts dargestellt.

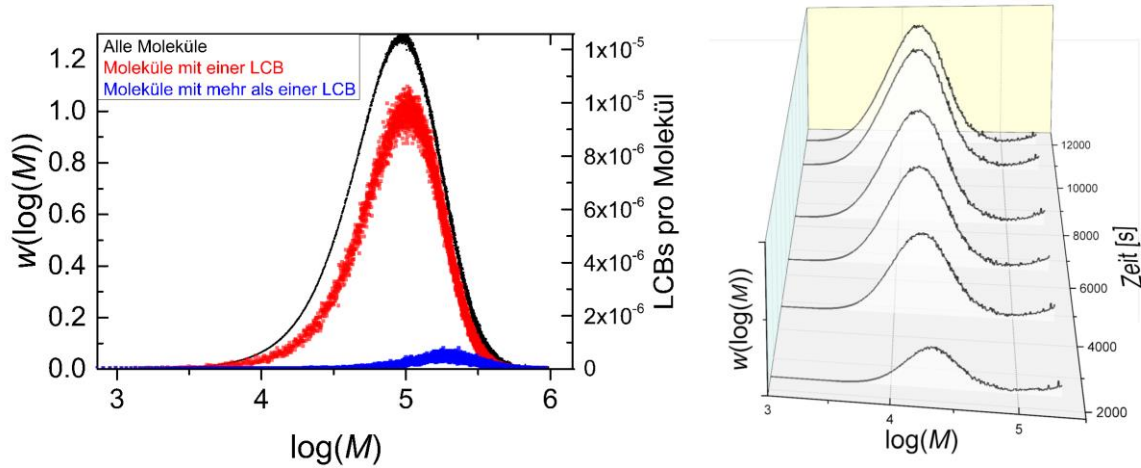


Abbildung 56: Links: Verteilung von Ketten mit einer und mehr als einer Langkettenverzweigung. Rechts: zeitliche Entwicklung der Molmassenverteilung von Polymermolekülen mit exakt einer Langkettenverzweigung.

In Abbildung 57 ist der Gehalt an jeweiligem Monomer im Verlauf der Molmassenverteilung dargestellt. Diese Größe ist im bearbeiteten System mit der vorhandenen Ausstattung nicht experimentell zugänglich, und soll hier nur die Möglichkeiten von mcPolymer aufzeigen.

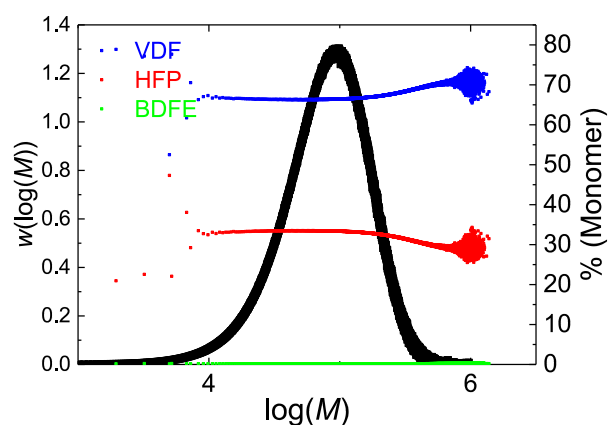


Abbildung 57: Gehalt an einzelnen Monomertypen über die Molmassenverteilung

Prinzipiell sind sämtliche in den Polymerdaten enthaltenen Informationen abrufbar und darstellbar.

## 7.5 Parametrisierung des Random Walk Modells

Gesucht waren Parameter für die Durchmesser der einzelnen Kugeln, welche Monomere repräsentieren sowie ein Wert für einen minimalen Winkel zwischen drei aufeinander folgenden Kugeln. Um die Zahl der anzupassenden Parameter gering zu halten, wurde das Verhältnis  $r_{\text{VDF}}$  zu  $r_{\text{HFP}}$  aus der erreichbaren Oberfläche der Monomere im Polymer abgeschätzt. Diese Methode wurde von Lee und Richards entwickelt<sup>[94]</sup>, später von Conolly weiterentwickelt<sup>[95]</sup> und ist heute im kommerziellen ChemOffice Packet der Firma Perkin Elmer enthalten.

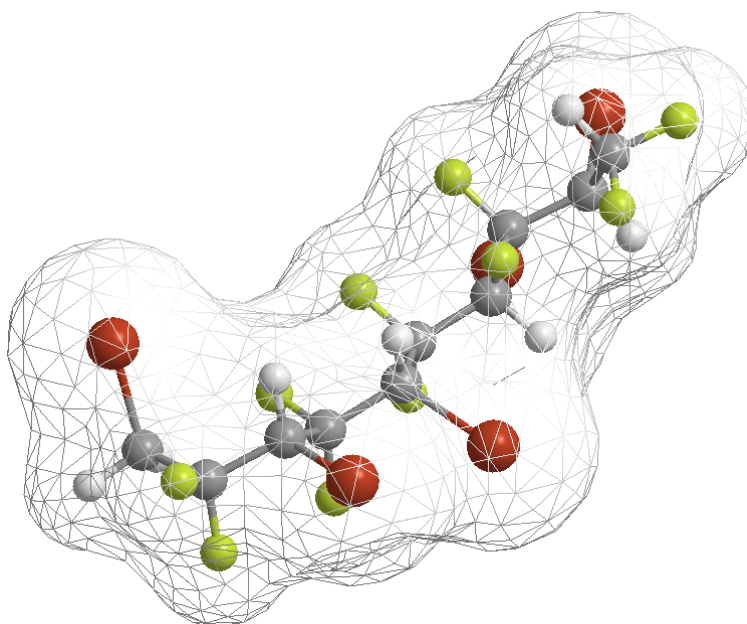


Abbildung 58: Conillyoberfläche von 5 BDFE-Einheiten

Dazu wurde das Volumen von 5 Einheiten VDF mit dem Volumen von 5 Einheiten HFP bzw. BDFE (Abbildung 58) ins Verhältnis gesetzt. Pro Monomereinheit ergibt sich ein Fünftel des Gesamtvolumens. Dies wird als Kugelvolumen genähert, sodass sich Radien berechnen lassen. Bezogen auf eine einzelne Kugel ergab sich  $r_{\text{HFP}}/r_{\text{VDF}} = 1.18$  und  $r_{\text{BDFE}}/r_{\text{VDF}} = 1.14$ .

Die verbleibenden Parameter  $r_{\text{VDF}}$  und  $\alpha_{\text{min}}$  wurden über die in Abschnitt 4.6 beschriebene abgewandelte Form des Metropolis-Hastings Algorithmus<sup>[84]</sup> und mit der in Abschnitt 6.4 beschriebenen Umsetzung in TCL angepasst. Als experimentelle Datenbasis wurden Mark-Houwink-Diagramme aus der Arbeit von R. Siegmann<sup>[1,82]</sup> genutzt. Die gemessenen Polymere stammen aus PLP-Experimenten und decken die Polymerzusammensetzungen  $F_{\text{HFP}}$  0, 0.068, 0.107, 0.132, 0.177, 0.225 und 0.299 ab. Von diesen sieben Zusammensetzungen lagen jeweils fünf Mark-Houwink-Plots vor, die je aus 500-1000 Datenpunkten bestehen. Weil diese Datenreihen naturgemäß in weiten Teilen einen linearen Verlauf aufweisen, wurde nicht jeder Punkt verwendet, sondern nur eine Auswahl. Ein Beispiel ist in Abbildung 59 dargestellt.

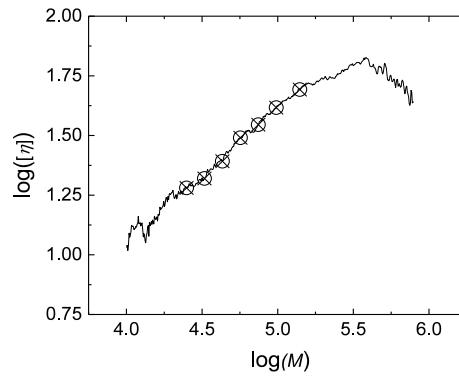


Abbildung 59: Beispiel für die Datenpunktauswahl aus Mark-Houwink-Plots

Für die ausgewählten 293 Datenpunkte sind intrinsische Viskosität  $[\eta]$ , Molmasse  $M$  und Zusammensetzung  $F_{\text{HFP}}$  bekannt. Um die intrinsische Viskosität in Gyrationsradien umzurechnen, wurden die Gleichungen (4-18) bis (4-20) verwendet. Über die in Abschnitt 6.4 beschriebene Parameteranpassung wurden verschiedene Kombinationen der Parameter  $d_{\text{VDF}}$  und  $\alpha_{\text{min}}$  untersucht und ausgewertet. Wie für solch eine Markovkette erwartet, wurden bereits nach wenigen Iterationen Parameterbereiche mit nahezu minimaler Fehlerquadratsumme gefunden, siehe Abbildung 60 links.

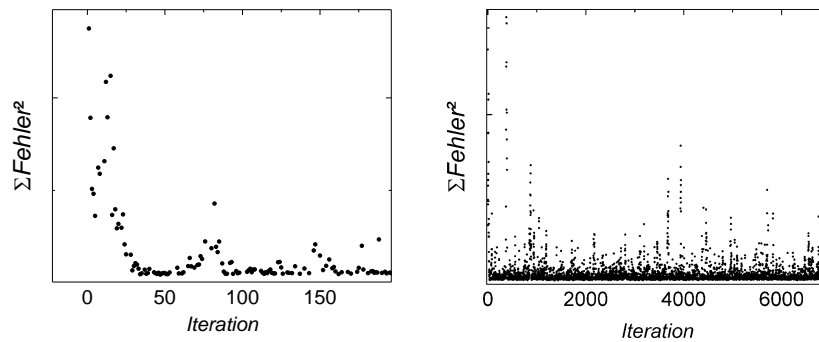


Abbildung 60: Änderung der Fehlerquadratsumme mit der Anzahl vorgenommener Iterationsschritte

Die von der Markovkette durchlaufenen Wertebereiche konvergieren nicht zu einem Minimum, sondern zeigen ein Band günstiger Kombinationen der beiden Parameter, siehe Abbildung 61 links.

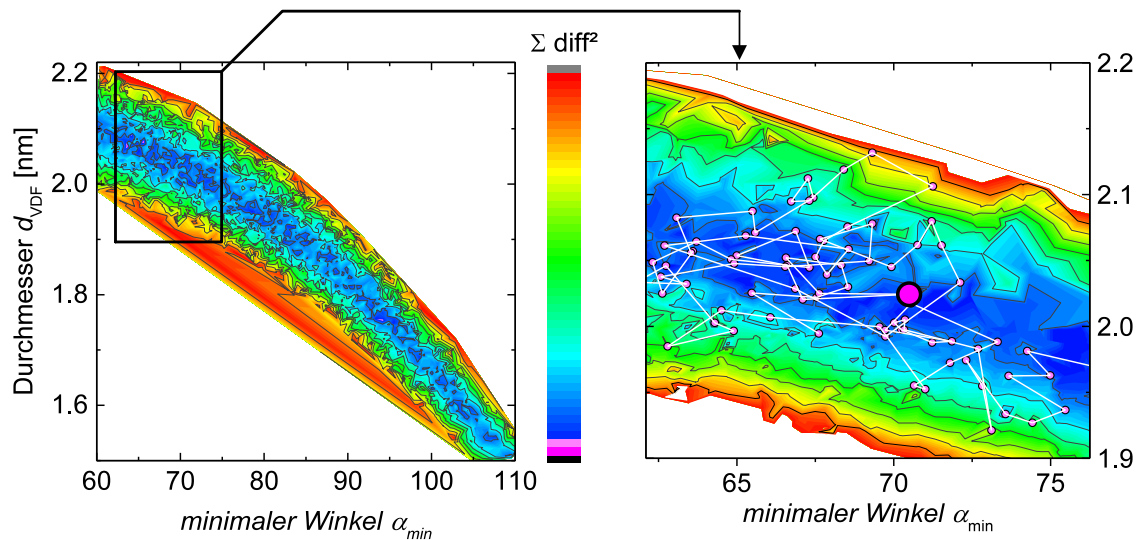


Abbildung 61: Alle durchlaufenen Punkte der Markovkette mit farblicher Kodierung der Fehlerquadratsumme (links). In der Vergrößerung rechts ist ein Ausschnitt des zurückgelegten Weges der Markovkette skizziert, der Punkt des globalen Minimums der Fehlerquadratsumme ist in pink hervorgehoben.

Das erhaltene Band von günstigen Parameterkombinationen spiegelt die Tatsache wider, dass beide Parameter gekoppelt sind, denn sowohl ein größerer Wert für den Durchmesser, als auch ein größerer Wert für den minimalen Winkel führen zu höheren Werten für die Gyrationenradien.

Die ermittelten Ergebnisse aus der Parameterschätzung und der Abschätzung der Größenverhältnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Ermittelte Parameter für den Random Walk

Durchmesser VDF	Durchmesser HFP	Durchmesser BDFE	Minimaler Winkel
2.02 nm	2.39 nm	2.31 nm	70.49°

### 7.5.1 Ergebnisse der Parametrisierung

Die so gewonnenen Parameter eignen sich gut zur Beschreibung von Gyrationenradien in Abhängigkeit von der Molmasse. Um die Sensitivität der Verzweigungen auf den

$r_g$ -Konformationsplot zu prüfen, wurde eine Simulation in mcPolymer mit einem Parametersatz ausgeführt, der hohe Koeffizienten für die Transfer-zum-Polymer aufwies. In einer anderen Simulation wurden die Koeffizienten auf null gesetzt, so dass stark verzweigte Ketten mit nicht-verzweigten Ketten verglichen werden konnten. Die resultierenden Molmassenverteilungen sind in Abbildung 62 links dargestellt. Die so generierten Moleküldaten wurden für den Random Walk verwendet, wobei die berechneten Gyrationradien für ein Intervall  $\Delta \log(M) = 0.005$  gemittelt wurden (Abbildung 62 rechts).

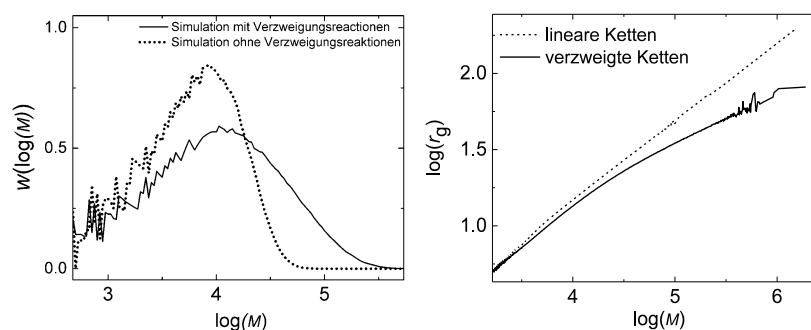


Abbildung 62: Rechts: Ergebnisse der Random Walks mit Eingabe von verzweigten Molekülen (durchgezogene Linien) und linearen Molekülen (gestrichelte Linien). Links: Molmassenverteilungen aus kMC-Simulationen unter Berücksichtigung von Verzweigungsreaktionen (durchgezogene Linie) und ohne Berücksichtigung von Verzweigungsreaktionen (gestrichelte Linie).

Weil jedes Molekül individuelle Eigenschaften hat und nicht repräsentativ für andere Moleküle derselben Molmasse ist, müssen Gyrationradien möglichst vieler der generierten Molekülstrukturen berechnet und gemittelt werden. Für eine optimale Performance muss die unterschiedliche Anzahl und die unterschiedlichen Eigenschaften von Molekülen geringer- und hoher Molmasse berücksichtigt werden. Während im niedermolekularen Bereich sehr viele Molekülstrukturen vorhanden sind, die sich aufgrund der geringen Größe schnell berechnen lassen und zudem noch schnell konvergieren (Vergleich Abschnitt 6.3, Abbildung 32), ist der hochmolekulare Bereich wenig besetzt, die großen Moleküle benötigen aber viel Rechenzeit und eine hohe Anzahl an Durchläufen bis zur Konvergenz. Um die Rechenzeit gering zu halten und

optimale Auswahl der Moleküle zu gewährleisten, wurden (sofern vorhanden)  $10^4$  Moleküle pro Intervall bis zur Molmasse  $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  mit je 10 Durchläufen gemittelt, ab der Molmasse  $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  wurden 500 Durchläufe pro Molekül mit maximal 100 Molekülen pro Intervall berechnet. Im Bereich  $10^3$  bis  $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  wurden die Anzahl der Durchläufe und die maximale Anzahl von Molekülen linearinterpoliert. Zur Veranschaulichung ist die beschriebene Regel in Abbildung 63 graphisch dargestellt.

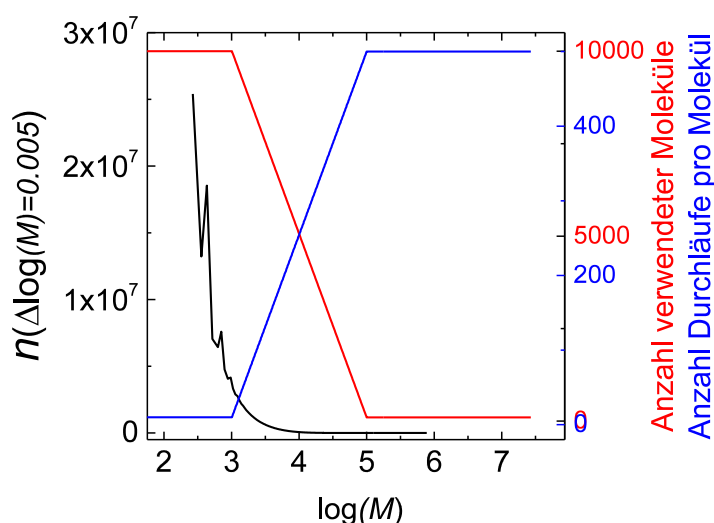


Abbildung 63: Veranschaulichung der Auswahlregeln beim Random Walk

Ohne die Verzweigungsreaktionen ergibt sich im resultierenden  $r_g$ -Konformationsplots (rechts) eine Gerade, während die verzweigten Ketten ab ca.  $10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  deutlich geringere Radien aufweisen. Die entstandenen Konformationsplots lassen sich für eine Auswertung nach dem in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Zimm-Stockmayer-Formalismus nutzen, um einen Verzweigungsgrad zu bestimmen. Zwar ist der Verzweigungsgrad bereits in den zugrunde liegenden Simulationsdaten enthalten, hier aber nur als Anzahl „formaler“ LCBs, wobei alle Fragmente mitgezählt werden, die aus einer intermolekularen Transfer-zum-Polymer-Reaktion hervorgegangen sind – auch wenn ein im nachfolgenden durch Propagation und/oder Terminierung gebildetes Fragment nur wenige Monomereinheiten lang ist. Ein solches Fragment sorgt in einer GPC-MALLS-Messung nicht für eine Kontraktion des Gyrationradius und stört den Vergleich zwischen Simulation und Messung.



Der Random Walk ermöglicht eine bessere Bewertung der tatsächlich „wirksamen“ LCBs, siehe Abbildung 64.

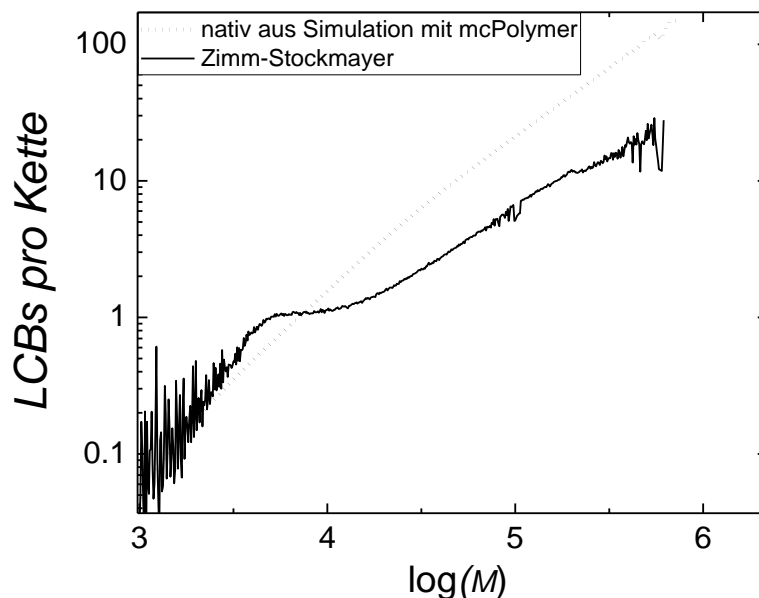


Abbildung 64: Vergleich aller Verzweigungen, die über Transfer-zum-Polymer-Reaktionen entstanden sind (gestrichelt) und der Berechnung der Langkettenverzweigungen nach dem Zimm/Stockmayer Formalismus

Im  $\log(M)$ -Bereich von etwa 5.5 ergibt sich ein Unterschied um Faktor 5. Diese Abweichung ist relativ groß und lässt sich auf die Reaktionsbedingungen zurückführen. Durch die hohen Umsätze verarmt die Reaktionsmischung an VDF, sodass vermehrt das langsam propagierende HFP an die MCRs anlagert. Auch die Terminierung führt zu relativ kurzen Seitenketten, da die wachsenden primären Ketten mit steigendem Umsatz ebenfalls kürzer werden. In Abbildung 64 fällt auf, dass die LCBs pro Kette im  $\log(M)$ -Bereich von 3.5 im Fall der Zimm/Stockmayer-Auswertung höher ausfallen als die native Anzahl LCBs pro Kette. Der Grund dafür sind die Kurzkettenverzweigungen, die in diesem Molmassenbereich einen Einfluss auf die Kontraktion der Polymerknäule und damit auf die Gyrationradien haben.

## **7.6 Parameterschätzung der kinetischen Koeffizienten**

### **7.6.1 Parameteranpassung**

Das in Abschnitt 6.5 beschriebene Verfahren funktioniert prinzipiell, hat sich in der Praxis aber als zu ineffizient erwiesen. Zwar liefert eine Steuerung der Markovkette über alle verwendeten Messgrößen die besten Ergebnisse, die Rechenzeit ist auf den gesamten Parameterraum bezogen aber zu groß. Die Markovketten wurden mit Werten aus den mittleren Bereichen der gültigen Wertebereiche (siehe Tabelle 8) gestartet. Unter diesen Bedingungen konnte das in Abschnitt 5.3 beschriebene Computercluster ca. 15 Parametersätze am Tag berechnen. Sobald die Markovkette aber in Parameterbereiche mit hohen Koeffizienten für die Transfer-zum-Polymer-Reaktionen vordrang, fiel der Durchsatz an getesteten Parametersätzen auf unter 0.3 pro Tag ab. Damit ist dieses Vorgehen im gesetzten Zeitrahmen nicht mehr praktikabel. Um schneller zu Ergebnissen zu gelangen, wurde dem Parameterfit ein zweites Verfahren vorgelagert; durch niedermolekular ausgeführte Simulationen können zwar keine Molmassenverteilungen erzeugt werden, aber anhand der Umsatz/Zeit-Daten lassen sich diejenigen Parametersätze herausfiltern, die zumindest in dieser Dimension gute Übereinstimmung mit den Messdaten zeigen.

### **7.6.2 Parameterschätzung anhand von Umsatz/Zeit-Daten**

Um die Parameterschätzung zu beschleunigen, wurde das kinetische Modell zunächst komplett in niedermolekularen Reaktionen abgebildet. Dabei sind sämtliche Reaktionen abgebildet, es werden jedoch keine Makromoleküle erzeugt bzw. manipuliert, sondern lediglich Stoffumsätze berechnet. Dadurch wird der Bedarf an Arbeitsspeicher von bis zu 50 GB pro Simulation auf ca. 100 MB pro Simulation gesenkt und gleichzeitig die Simulationsgeschwindigkeit erhöht. Je nach verwendetem Parametersatz liegt die Simulationsdauer für ein Experiment zwischen 2500 und 7000 Sekunden, während makromolekular ausgeführte Simulationen je nach Parametersatz zwischen 3000 Sekunden und zwei Wochen Rechenzeit benötigen. Durch den geringeren Bedarf an Arbeitsspeicher lässt sich so auf allen vorhandenen Computerressourcen rechnen, sodass statt sechs Markovketten bis zu 24 parallel laufen konnten. Diese Markovketten nutzten ausschließlich den Vergleich mit experimentellen Umsatz/Zeit-Daten zur Bestimmung der Fehlerquadratsumme. Dafür wurden die Umsatz/Zeit-Kurven von denselben vier Experimenten wie in Abschnitt 6.5 verwendet.

Bei einigen der getesteten Parameter zeichnete sich ein Wert oder Wertebereich mit optimaler Übereinstimmung ab. Es wurden die in Tabelle 8 dargestellten Wertebereiche verwendet.

Aufgrund der geringen Streuintensität in diesem Molmassenbereich kann kein Vergleich mit experimentellen Daten vorgenommen werden.

Tabelle 8: Für den Umsatz/Zeit-basierten Fit verwendete Bedingungen

Parameter	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Beschränkung
$A_0(k_{t,\text{linear-linear}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^7$	$1.0\cdot 10^{12}$	
$A_0(k_{t,\text{linear-MCR}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^6$	$1.0\cdot 10^{11}$	$< A_0(k_{t,\text{linear-linear}})$
$A_0(k_{t,\text{MCR-MCR}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^5$	$1.0\cdot 10^{10}$	$< A_0(k_{t,\text{linear-MCR}})$
$A_0(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^4$	$1.0\cdot 10^8$	$k_{p,\text{MCR,VDF}} < k_{p,\text{VVV}}$
$E_A(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	20.0	40.0	
$A_0(k_{bb})$	$\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^5$	$1.0\cdot 10^{13}$	$k_{bb} < 0.1\cdot k_{p,\text{VVV}}$
$E_A(k_{bb})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	20.0	60.0	
$A_0(k_{\text{tr}2\text{P,VDF}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^3$	$1.0\cdot 10^{10}$	
$E_A(k_{\text{tr}2\text{P,VDF}})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	40.0	60.0	
$A_0(k_{\text{tr}2\text{P,BDFE}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^3$	$1.0\cdot 10^{12}$	
$E_A(k_{\text{tr}2\text{P,BDFE}})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	30.0	60.0	

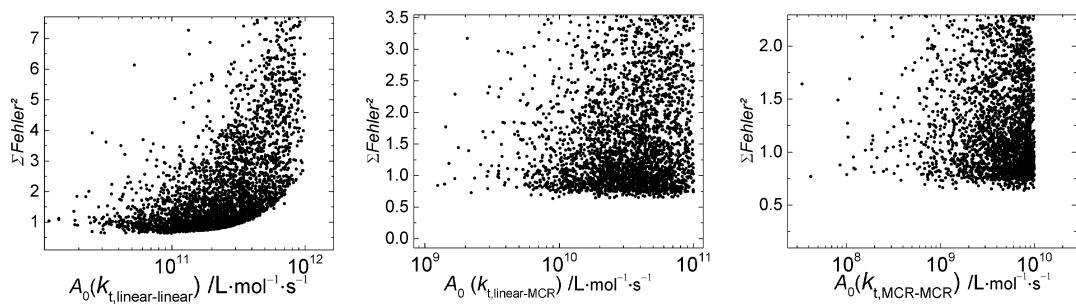


Abbildung 65: Aus der Umsatz/Zeit-Betrachtung entstandene Punkte aller Markovketten für die Werte von  $A_0$  aller drei Terminierungstypen linear-linear (links), linear-MCR (mittig) und MCR-MCR (rechts).

In Abbildung 65 sind alle drei Stoßfaktoren  $A_0$  der Terminierungskoeffizienten dargestellt. Der Umsatz/Zeit-Verlauf ist sensitiv gegenüber dem Koeffizienten der Terminierung zweier Kettenenden ( $k_{t,\text{linear-linear}}$ ), das Optimum liegt zwischen  $8 \cdot 10^{10}$  und  $2 \cdot 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Demgegenüber liefert der Koeffizient der Terminierung eines Kettenendes mit einem MCR ( $k_{t,\text{linear-MCR}}$ ) die besten Werte über den gesamten Bereich von  $8 \cdot 10^9$  bis  $8 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , das Umsatz/Zeit-Verhalten scheint nicht sensitiv gegenüber diesem Parameter. Die besten Werte für den Koeffizienten der Terminierung zweier MCRs konzentrieren sich wiederum dicht an der definierten Obergrenze, der wahre Wert liegt scheinbar oberhalb.

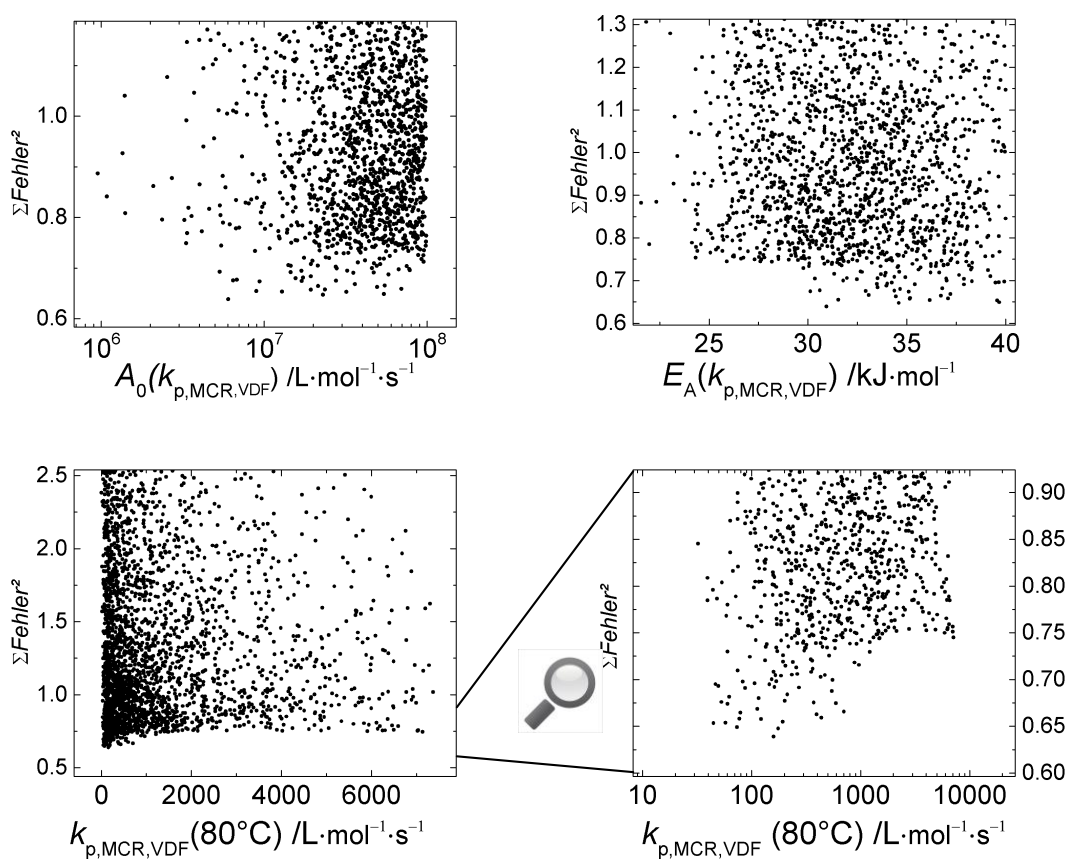


Abbildung 66: Fehlerquadratsumme in Abhängigkeit vom Stoßfaktor  $A_0$  (oben links) und der Aktivierungsenergie  $E_A$  (oben rechts) des Koeffizienten der Propagation eines MCRs mit einer VDF-Einheit. Da  $E_A$  und  $A_0$  gekoppelt sind, ist unten links das resultierende

$k_p$  bei 80°C gezeigt. Unten rechts ist zur besseren Sichtbarkeit der Ausschnitt mit dem Minimum vergrößert und logarithmisch aufgetragen.

Für den Stoßfaktor (Abbildung 66, oben links) wird deutlich, dass die Obergrenze der Aktivierungsenergie für die Reaktion „Propagation eines MCRs mit VDF“ zu niedrig gewählt wurde und die Markovketten an die Obergrenze von  $10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  stoßen. Um die unten gezeigten resultierenden Werte für das  $k_{p,\text{MCR}}$  bei 80°C erreichen zu können, werden entsprechend höhere Aktivierungsenergien benötigt. Wird ein solches Verhalten beobachtet, muss die Parameteranpassung mit veränderten Grenzen neu gestartet werden.

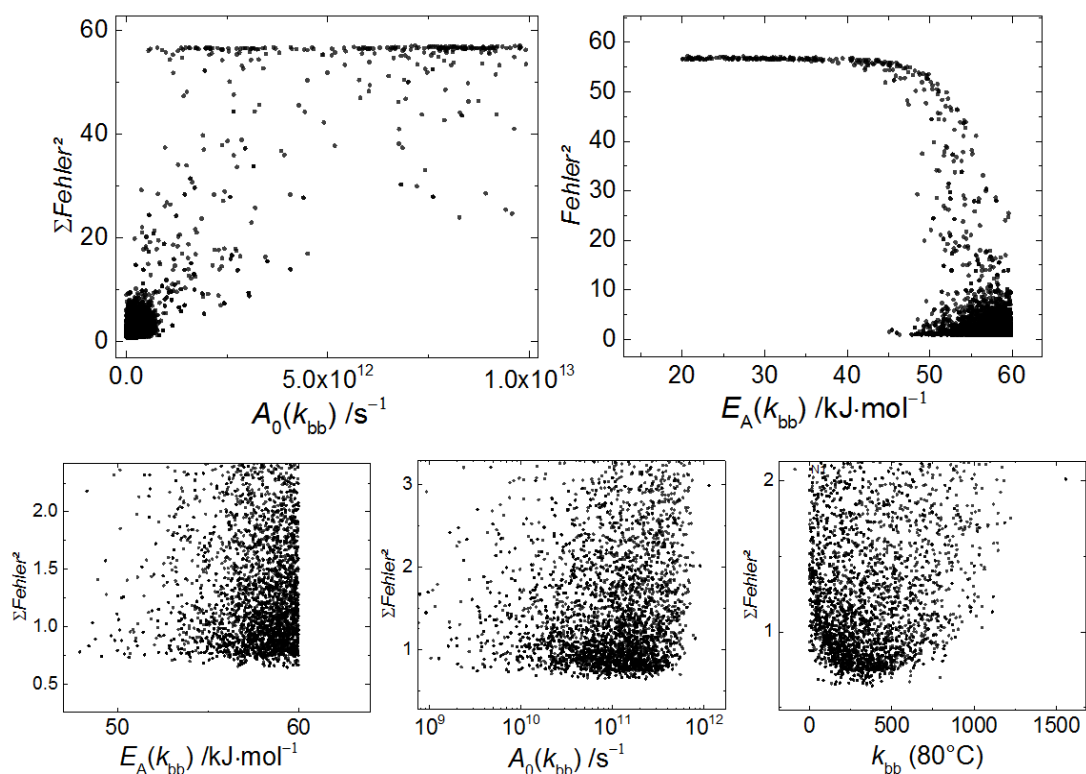


Abbildung 67: Stoßfaktor (oben links, Vergrößerung unten mittig) und Aktivierungsenergie (oben rechts, Vergrößerung unten links) sowie Werte bei 80°C (unten rechts) für den Koeffizienten des Backbiting.

Die Parameter für den intramolekularen Transfer zum Polymer sind in Abbildung 67 gezeigt. Besonders in der Vergrößerung unten links ist zu sehen, dass der Bereich für die Aktivierungsenergie zu gering gewählt war.

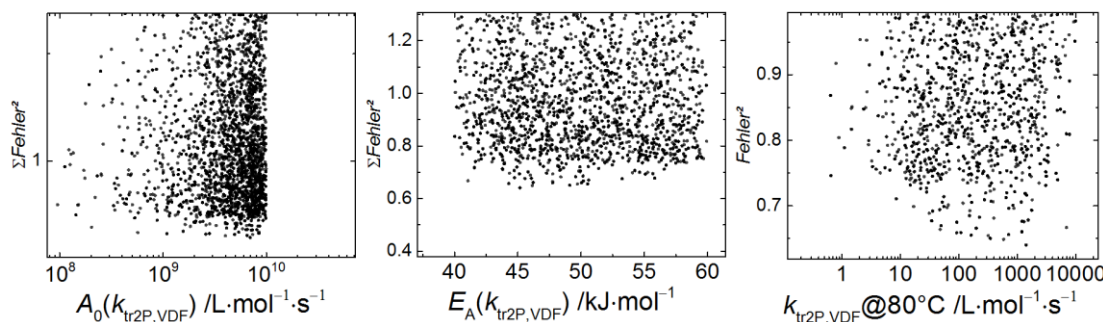


Abbildung 68: Stoßfaktor (links) und Aktivierungsenergie (mittig) des Koeffizienten für intermolekularen Transfer zum VDF im Polymer. Rechts der resultierende Koeffizient bei 80°C.

Während die Aktivierungsenergie keinen systematischen Einfluß auf die Güte der Ergebnisse hat, konzentrieren sich die besten Werte für den Stoßfaktor der Reaktion „intermolekularer Transfer zum VDF im Polymer“ an der Obergrenze.

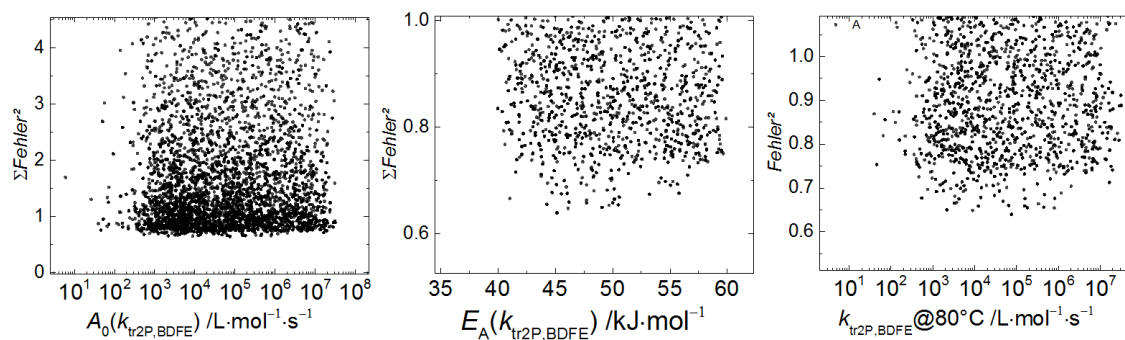


Abbildung 69: Stoßfaktor (links) und Aktivierungsenergie (mittig) des Koeffizienten für intermolekularen Transfer zum BDFE im Polymer. Rechts der resultierende Koeffizient bei 80°C.

Für die Reaktion „intermolekularer Transfer zum BDFE im Polymer“ ist keine starke Abhängigkeit der Parameter zu erkennen.

Als Ergebnis dieser Simulationsreihe konnten einige Parameterbereiche stark eingengt, andere leicht erweitert werden. Mit den folgenden Bereichen wurde der zweite Iterationsschritt begonnen, die entsprechenden Grenzen für die Parameter sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Verwendete Bedingungen für die zweite Iteration des Umsatz/Zeit-Fits

Parameter	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Randbedingung
$A_0(k_{t,\text{linear-linear}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^{10}$	$2.0\cdot 10^{11}$	
$A_0(k_{t,\text{linear-MCR}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$4.0\cdot 10^9$	$5.0\cdot 10^{10}$	$< A_0(k_{t,\text{linear-linear}})$
$A_0(k_{t,\text{MCR-MCR}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$2.0\cdot 10^9$	$3.0\cdot 10^{10}$	$< A_0(k_{t,\text{linear-MCR}})$
$A_0(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$3.0\cdot 10^6$	$1.0\cdot 10^9$	$k_{p,\text{MCR,VDF}} < k_{p,\text{VVV}}$
$E_A(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	25.0	40.0	
$A_0(k_{bb})$	$\text{s}^{-1}$	$2.0\cdot 10^{10}$	$2.0\cdot 10^{12}$	$k_{bb} < 0.1\cdot k_{p,\text{VVV}}$
$E_A(k_{bb})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	45.0	70.0	
$A_0(k_{tr2P,\text{VDF}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^8$	$1.0\cdot 10^{11}$	
$E_A(k_{tr2P,\text{VDF}})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	40.0	50.0	
$A_0(k_{tr2P,\text{BDFE}})$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.0\cdot 10^9$	$1.0\cdot 10^{14}$	
$E_A(k_{tr2P,\text{BDFE}})$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	30.0	60.0	

Bei der Verwendung dieser Grenzen zeigt sich bei den Stoßfaktoren für die Terminierungsreaktionen linear-MCR, sowie MCR-MCR keine Wertehäufung an der Obergrenze mehr, wie in Abbildung 70 zu sehen ist. Für den Stoßfaktor der Terminierungsreaktion zweier endständiger Radikale  $A_0(k_{t,\text{linear-linear}})$  verengt sich der Bereich guter Lösungen auf  $3\cdot 10^{10}$  bis  $6\cdot 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Der Stoßfaktor der Terminierungsreaktion eines endständigen Radikals mit einem MCR  $A_0(k_{t,\text{MCR-linear}})$  zeigt keinen eindeutigen Trend, ein sinnvoller Wertebereich liegt zwischen  $1\cdot 10^{10}$  und  $4\cdot 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Der Stoßfaktor für die Terminierungsreaktion zweier MCRs  $A_0(k_{t,\text{MCR-MCR}})$  konnte weiter auf den Bereich zwischen  $4\cdot 10^9$  und  $1\cdot 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  eingegrenzt werden.

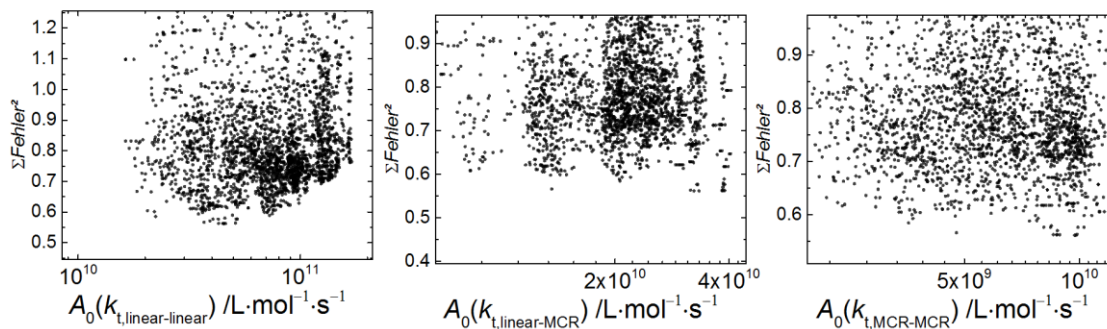


Abbildung 70: Fehlerquadratsumme in Abhängigkeit der Stoßfaktoren  $A_0$  für die drei Terminierungsreaktionen.

Ebenfalls konnte ein deutlicherer Trend für die Koeffizienten der Wachstumsreaktion von MCRs gewonnen werden. In Abbildung 71 ist ein klarer Trend für den Stoßfaktor in den Bereich  $1 \cdot 10^7$  bis  $4 \cdot 10^7$  zu sehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei  $80^\circ\text{C}$  (Abbildung 71 rechts) tendiert zu  $50\text{--}70 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , was einen Bereich von  $35\text{--}39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  nahelegt.

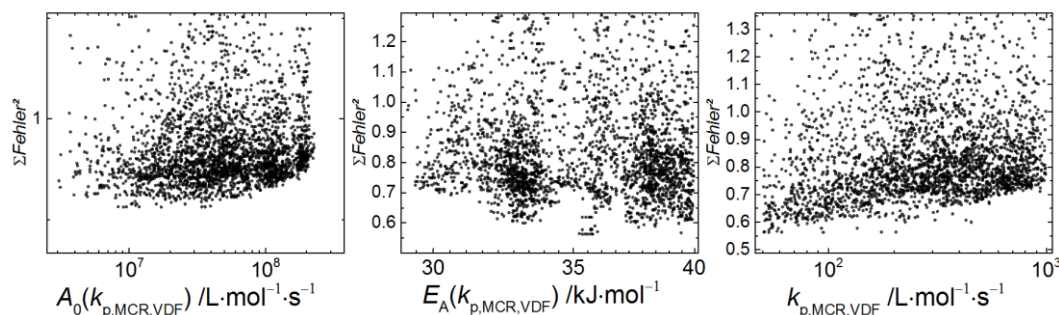


Abbildung 71: Fehlerquadratsumme in Abhängigkeit vom Stoßfaktor  $A_0$  (links) und der Aktivierungsenergie  $E_A$  (mittig) des Koeffizienten der Propagation eines MCRs mit einer VDF-Einheit. Das resultierende  $k_p$  bei  $80^\circ\text{C}$  ist rechts gezeigt.

Die Aktivierungsenergie für die Backbiting-Reaktion ist im ersten Iterationsschritt an der Obergrenze von  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  „angeschlagen“, diese wurde auf  $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  erhöht. Damit ergibt sich die in Abbildung 72 dargestellte Situation: Der Stoßfaktor zeigt das Optimum im Bereich von  $4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  und die Aktivierungsenergie liegt im Bereich  $62\text{--}65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , bei  $80^\circ\text{C}$  ergibt sich damit für  $k_{bb}$  ein Optimum zwischen  $100$  und  $200 \text{ s}^{-1}$ .



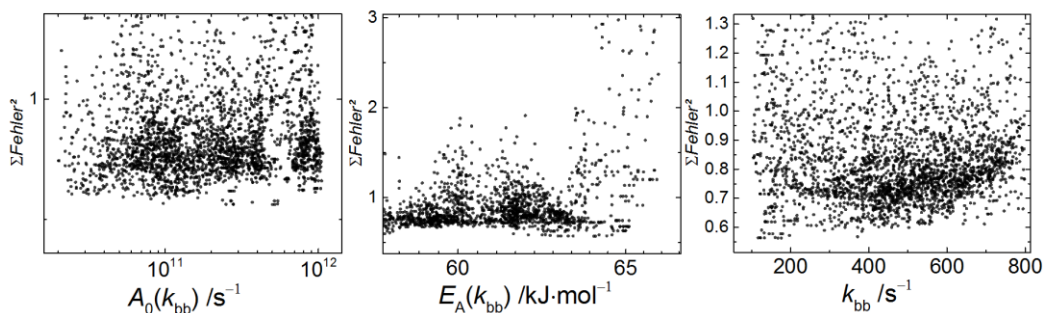


Abbildung 72: Fehlerquadratsumme in Abhängigkeit vom Stoßfaktor  $A_0$  (links) und der Aktivierungsenergie  $E_A$  (mittig) des Koeffizienten des intramolekularen Transfers zum Polymer  $k_{bb}$ . Das resultierende  $k_{bb}$  bei 80°C ist rechts gezeigt.

Der Stoßfaktor für den intermolekularen Transfer zum VDF im Polymer konvergiert im Bereich  $1 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , was in Abbildung 73 links dargestellt ist. Die Aktivierungsenergie (Abbildung 73 Mitte) weist in zwei getrennt auftretenden Bereichen Minima auf, wobei der Bereich 50 - 52  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bessere Werte liefert und die resultierenden Werte für den Koeffizienten  $k_{\text{tr2p,VDF}}$  im Bereich  $500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  bei 80°C zulässt.

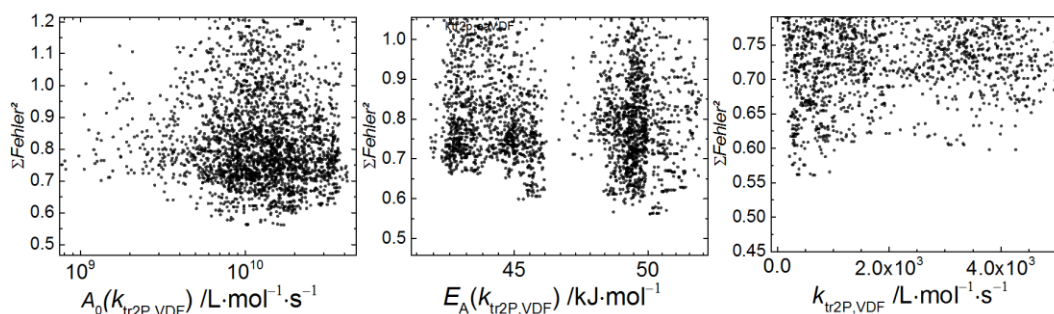


Abbildung 73: Stoßfaktor (links), Aktivierungsenergie (mittig) und resultierender Koeffizient bei 80°C (rechts) für die Reaktion „Transfer zum VDF im Polymer“

Im Gegensatz zum Transfer-zum-VDF-im-Polymer, zeichnet sich bei den Koeffizienten der Reaktion Transfer-zum-BDFE-im-Polymer kein deutlicher Trend ab. Der Stoßfaktor liefert zwischen  $1 \cdot 10^{11}$  und  $3 \cdot 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  fast identische Werte und auch bei der Aktivierungsenergie zeichnet sich kein eindeutiger Trend ab, zwischen 38 und 48  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  sind gute Lösungen möglich (Abbildung 74 Mitte/Einschub).

Auch der sich ergebende Koeffizient  $k_{\text{tr2P,BDFE}}$  bei 80°C liefert im gesamten aufgespannten Bereich gute Werte, es ist lediglich eine Häufung der Werte unterhalb von  $10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  zu sehen. Der Grund dafür liegt in der geringen Konzentration des BDFEs; bei einer konzentrationsbedingt sehr seltenen Reaktion ist das Umsatz/Zeit-Verhalten nicht sensitiv auf den Koeffizienten. Die Einschätzung zur Größe Reaktionsgeschwindigkeit muss anhand der Molmassen und Gyrationenradien erfolgen.

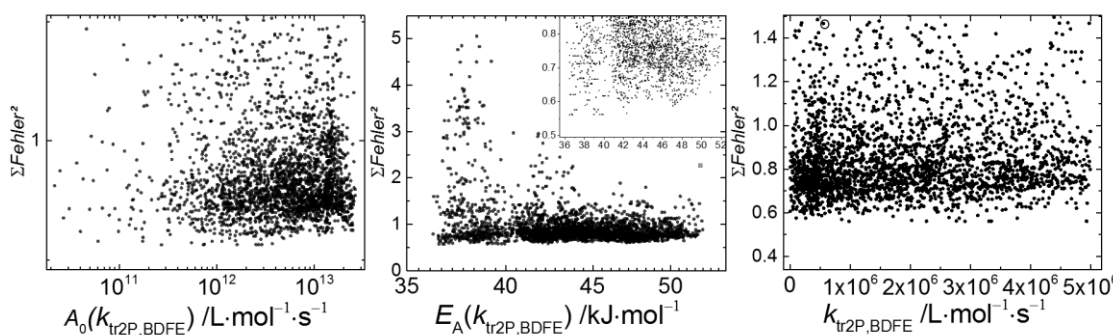


Abbildung 74: Stoßfaktor (links), Aktivierungsenergie (mittig) mit Vergrößerung (mittig, Einschub) und resultierender Koeffizient bei 80°C (rechts) für die Reaktion „Transfer zum BDFE im Polymer“

Somit konnten die Parameterbereich stark verkleinert werden, ein Überblick ist in Tabelle 10 gegeben.

Tabelle 10: Vergleich der Parametergrenzen vor- und nach dem umsatzabhängigen Fit

Parameter	Erster Lauf		Zweiter Lauf	
	Minimalwert	Maximalwert	Minimalwert	Maximalwert
$A_0(k_{t,\text{linear-linear}})$	$1.0 \cdot 10^{10}$	$2.0 \cdot 10^{11}$	$3.0 \cdot 10^{10}$	$6.0 \cdot 10^{10}$
$A_0(k_{t,\text{linear-MCR}})$	$4.0 \cdot 10^9$	$5.0 \cdot 10^{10}$	$1.0 \cdot 10^{10}$	$4.0 \cdot 10^{10}$
$A_0(k_{t,\text{MCR-MCR}})$	$2.0 \cdot 10^9$	$3.0 \cdot 10^{10}$	$4.0 \cdot 10^9$	$1.0 \cdot 10^{10}$
$A_0(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	$3.0 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^9$	$8.0 \cdot 10^6$	$4.0 \cdot 10^7$
$E_A(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	25.0	40.0	35.0	39.0
$A_0(k_{bb})$	$2.0 \cdot 10^{10}$	$2.0 \cdot 10^{12}$	$3.0 \cdot 10^{11}$	$7.0 \cdot 10^{11}$
$E_A(k_{bb})$	45.0	70.0	62.0	65.0
$A_0(k_{tr2P,VDF})$	$1.0 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^{11}$	$8.0 \cdot 10^9$	$2.0 \cdot 10^{10}$
$E_A(k_{tr2P,VDF})$	40.0	50.0	49.0	52.0
$A_0(k_{tr2P,BDFE})$	$1.0 \cdot 10^9$	$1.0 \cdot 10^{14}$	$1.0 \cdot 10^{11}$	$4.0 \cdot 10^{12}$
$E_A(k_{tr2P,BDFE})$	30.0	60.0	36.0	42.0

Die in Abbildung 65 bis Abbildung 74 dargestellten Punkte entsprechen Parametersätzen, die sich anhand der Fehlerquadratsummen sortieren lassen. Die Zahlenwerte der Fehlerquadratsummen sind aber wenig aussagekräftig, deshalb ist in Abbildung 75 ein Vergleich der vorderen Ränge dargestellt.

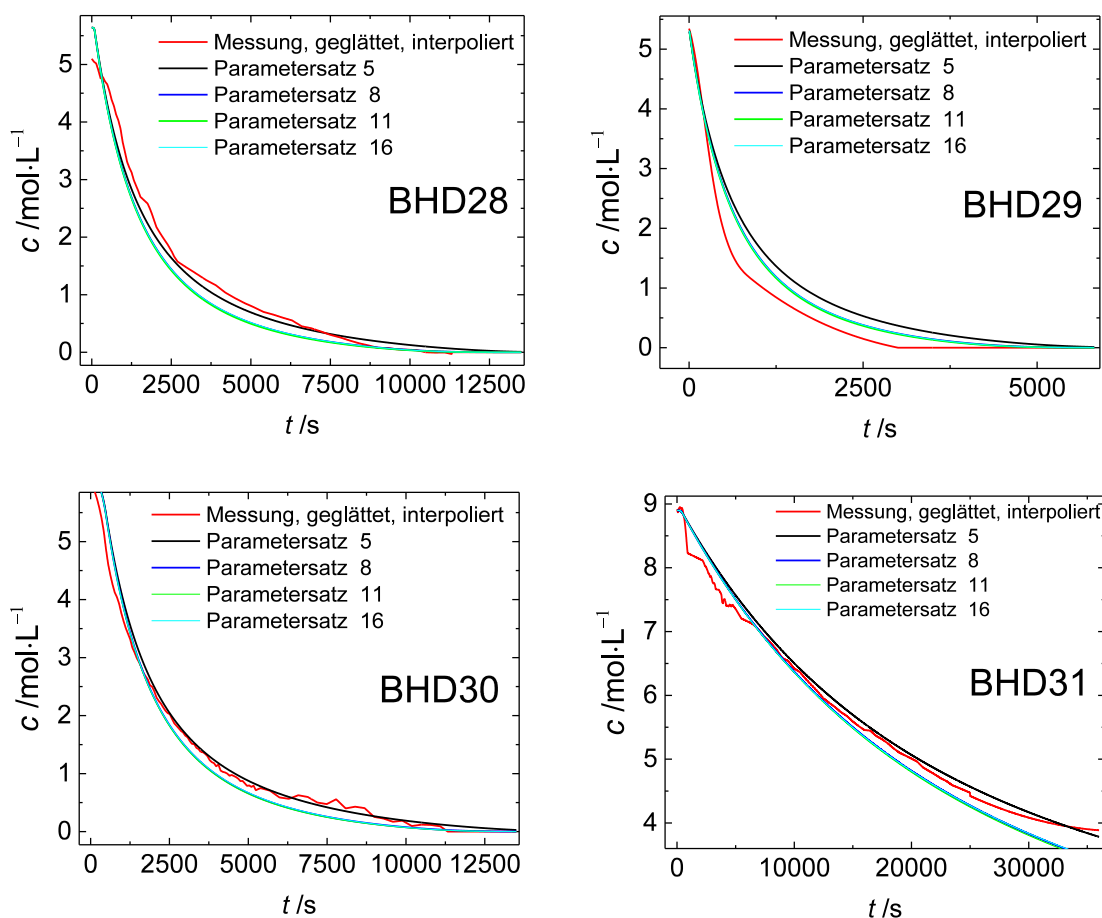


Abbildung 75: Vergleich von simulierten und gemessenen Umsatz/Zeit-Daten.

Parametersatz 5 bedeutet: fünftbesten Parametersatz

Im Anbetracht der Messgenauigkeit folgt auch die Simulation mit dem Parametersatz von Rang 16 noch den Messwerten.

### 7.6.1 Makromolekulare Simulationen

Aus den Experimenten des zweiten Iterationsschrittes wurden diejenigen Experimente ausgewählt, welche die niedrigsten Fehlerquadrate aufweisen und deren Parameter außerdem innerhalb der in Tabelle 10 gezeigten Bereiche liegen. Diese Auswahl an Parametersätzen (siehe Anhang, Abschnitt 10.2) wurde anschließend im makromolekularen Modus von mcPolymer simuliert, sodass neben den bereits bekannten Konzentrations/Zeit-Verläufen auch Molmassenverteilungen sowie Ensembles von Mo-

lekülen sowie – im zweiten Schritt mittels des Random Walks –  $r_g$  Konformationsplots generiert werden konnten. Dabei wurden beide Varianten des in Abschnitt 6.1.3 beschriebenen Transfers zum BDFE, also einmal mit reversiblen und einmal mit irreversiblen Bromtransfer, verwendet und die Ergebnisse verglichen. In Abbildung 76 sind die resultierenden Molmassenverteilungen dargestellt.

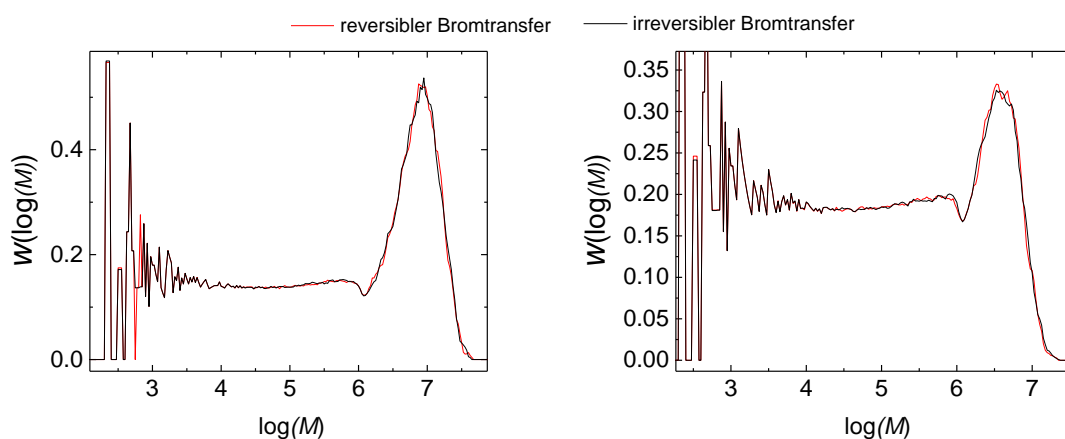


Abbildung 76: Vergleich der Molmassenverteilungen bei Verwendung unterschiedlicher Transfermodelle. Links ist der Parametersatz 5 für das Experiment BHD28 dargestellt, rechts der Parametersatz 6 für das Experiment BHD29.

Die Unterschiede sind marginal, bei den vorliegenden Verhältnissen liefern beide Modelle identische Ergebnisse. Die deutlich rechenzeitintensivere Variante mit Berücksichtigung von reversiblen Brom-Transfer wurde daher nicht weiter verwendet. Auffällig in der Abbildung 76 ist die Form der Verteilung. Diese entsteht bei hohen Raten für die Transfer-zum-Polymer-Reaktionen. Um die experimentell nicht beobachtete Bimodalität in den Simulationsergebnissen zu verhindern, wurden bei der Auswahl weiterer Parametersätze diejenigen besonders berücksichtigt, die geringe Stoßfaktoren und hohe Aktivierungsenergien bei den Transferreaktionen aufweisen. In Abbildung 77 sind die simulierten Kurven dargestellt.

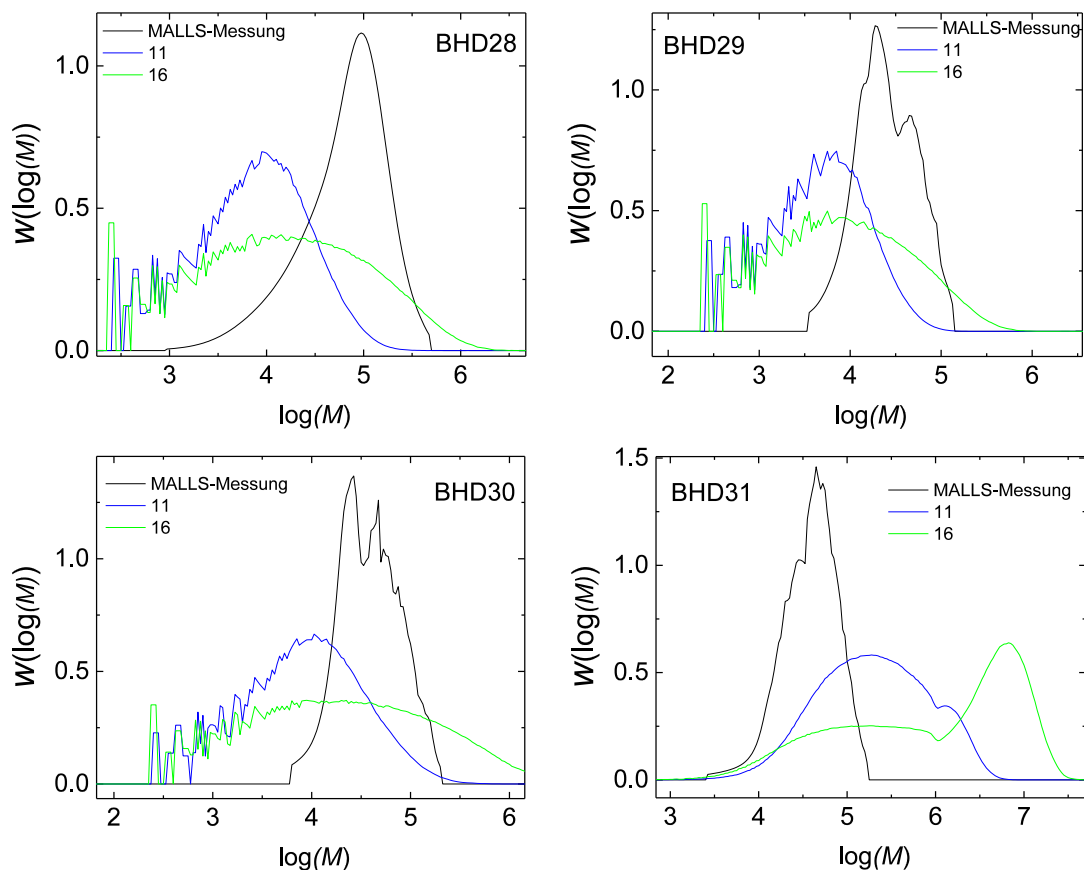


Abbildung 77: simulierte und gemessene Molmassenverteilungen für die Simulationen 11 und 16

In Abbildung 77 sind die mit den besten Parametersätzen simulierten Molmassenverteilungen zusammen mit den gemessenen dargestellt. Dabei fällt auf, dass sämtliche simulierten Verteilungen wesentlich breiter ausfallen, als die gemessenen. Die schlechte Übereinstimmung der Molmassenverteilungen kann mehrere Gründe haben.

- Die Parameteranpassung ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen, weitere bessere Parametersätze können noch gefunden werden.
- Die Reaktionsmischung im Reaktor verändert ständig die Zusammensetzung, damit kann sich auch die Löslichkeit der Polymermoleküle während der Reaktion ändern. Generell sind lange Ketten schlechter in  $\text{CO}_2$  löslich. Wenn wachsende Ketten ab einer gewissen Länge ausfallen, bestimmt die Löslichkeit auch die maximale Kettenlänge, die gebildet werden kann. Dieser Pro-

zess wurde in den Simulationen nicht berücksichtigt, daher können die simulierten Molmassenverteilungen tendenziell breiter sein. Allerdings wäre ein plötzliches Ausfallen der Lösung in den IR-Spektren als eine plötzliche Basislinienverschiebung sichtbar- und optisch als Trübung wahrnehmbar gewesen. Eine Trübung der Reaktionsmischung war nicht zu sehen, lediglich ein leichter und kontinuierlicher Basisliniendrift in den Spektren könnte auf Inhomogenität hindeuten.

- Aus den Experimenten ist hervorgegangen, dass höhere BDFE-Konzentrationen zu kleineren Molmassen führen, dieses Verhalten wird zum jetzigen Zeitpunkt nicht von Simulationen reproduziert. Ein möglicher Mechanismus zu diesem Verhalten – der reversible Bromtransfer – wurde untersucht, und konnte das beobachtete Verhalten nicht abbilden. Ein weiterer möglicher Mechanismus wäre der Transfer zum BDFE-Monomer. In der Literatur wird kein Transfer zum VDF-Monomer beschrieben, über Transfer zum BDFE-Monomer gibt es keine Informationen.

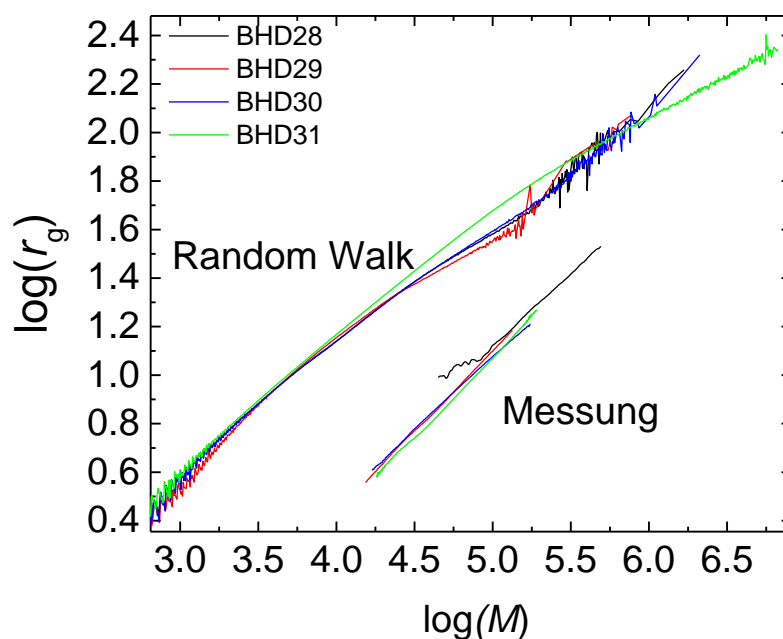


Abbildung 78: Mittels MALLS gemessene- und simulierte  $r_g$ -Konformationsplots aus den in der Parameteranpassung verwendeten Experimenten. Die niedermolekularen Bereiche der gemessenen  $r_g$ -Daten waren stark verrauscht und wurden abgeschnitten. Abgebildet sind Simulationsergebnisse mit dem Parametersatz 16.

In Abbildung 78 sind  $r_g$ -Konformationsplots aus MALLS-Messungen und aus einer Simulation dargestellt, es fällt zunächst der große Abstand (auf der  $\log(r_g)$ -Achse) zwischen gemessenen und simulierten Werten auf. Dieser ist dem Parametrisierungsverfahren des Random Walks geschuldet. Dabei wurde auf Messwerte zurückgegriffen, die aus einer Viskositätsmessung stammen und in Gyrationradien umgerechnet wurden (Siehe Abschnitt 4.3.4). Die Güte dieser Umrechnung konnte nicht evaluiert werden, deshalb ist in diesem Schritt ein großer Fehler denkbar. Des Weiteren wurden die zugrundeliegenden Proben in PLP-Experimenten hergestellt, was generell relativ geringe Molmassen und damit relativ starkes Rauschen zur Folge hatte. Ein relativer Vergleich der einzelnen Proben bleibt damit prinzipiell möglich. In der doppelt logarithmischen Darstellung wirken die simulierten, bzw. gemessenen Radien untereinander fast identisch, tatsächlich lassen sich die Werte innerhalb einer Gruppe unterscheiden.

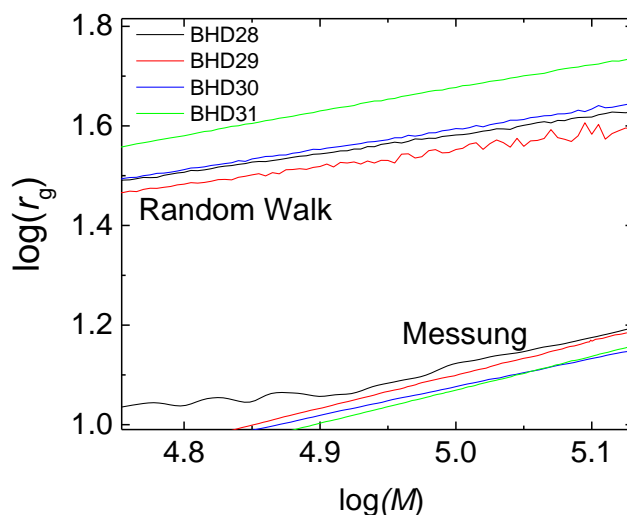


Abbildung 79: Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 78 zur Veranschaulichung der Unterscheidbarkeit der Messreihen



Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 79 ein vergrößerter Ausschnitt dargestellt. Bei  $\log(M) = 4.9$  beträgt der Radius der Probe BHD29 aus kMC-Simulation und Random Walk (Abbildung 79, obere rote Linie) 33 nm, während die Probe 30 (blaue Linie darüber) einen Radius von 36 nm aufweist. Innerhalb der Gruppe der simulierten Daten ist dieser Unterschied ausreichend für eine Unterscheidung, während die gemessenen Radien sich bei  $\log(M) = 4.9$  nicht signifikant unterscheiden. Wäre es gelungen, längere Ketten zu erzeugen, wären die Unterschiede der Radien entsprechend größer und einzelne Messungen noch unterscheidbar.

Statt die direkt über MALLS gemessenen Werte mit Ergebnissen aus einem Random Walk zu vergleichen, der über Viskositätsdaten parametrisiert wurde, bietet sich ein anderes Vorgehen an: Während aller Messungen lief auch der Viskositätsdetektor, sodass – genau wie bei der Parametrisierung des Random Walks – die gemessenen intrinsischen Viskositäten in Gyrationsradien umgerechnet werden können. Die so gewonnenen Messergebnisse werden in Abbildung 80 mit den Ergebnissen des Random Walks verglichen.

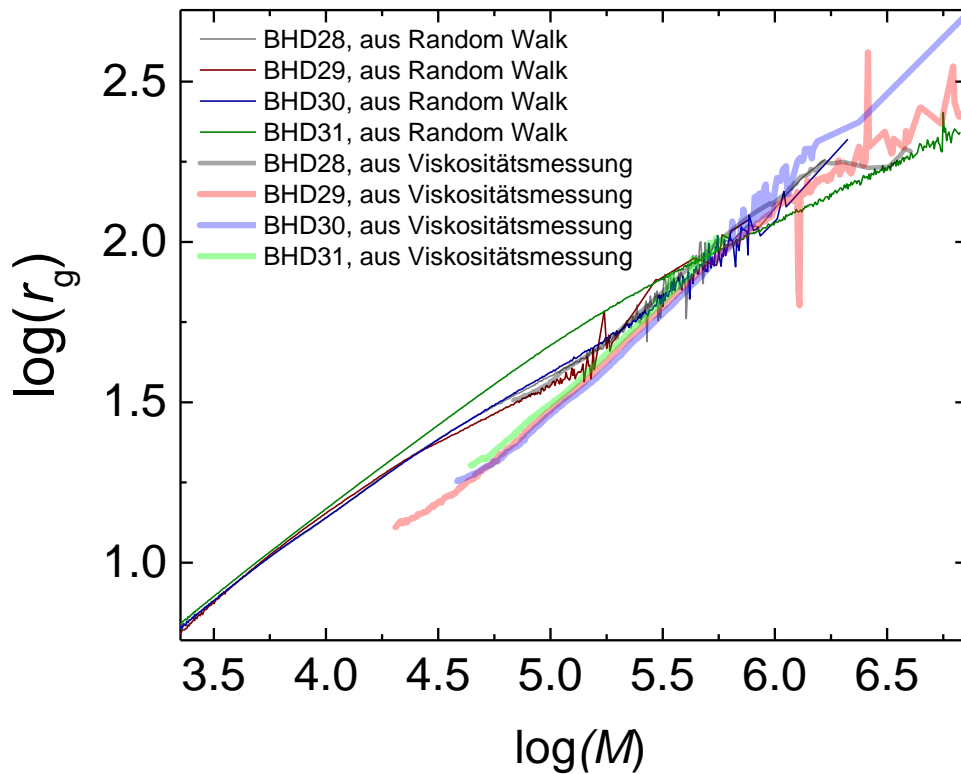


Abbildung 80: Über Viskosimetrie gemessene Gyrationsradien im Vergleich zu Daten aus Random Walks, erzeugt mit dem Parametersatz 16.

Die Übereinstimmung der simulierten Daten mit experimentellen Daten ist wesentlich besser als in der Abbildung 78. Die simulierten Kurven zeigen das für Verzweigungen typische Abknicken, das hier zwischen  $\log(M)$  4.5 und 5.5 einsetzt. In den gemessenen Kurven setzt die Steigungsänderung erst bei  $\log(M)$ -Werten um 6 ein (siehe BHD29, rote, breite Linie). In Abbildung 81 ist eine Vergrößerung dargestellt.

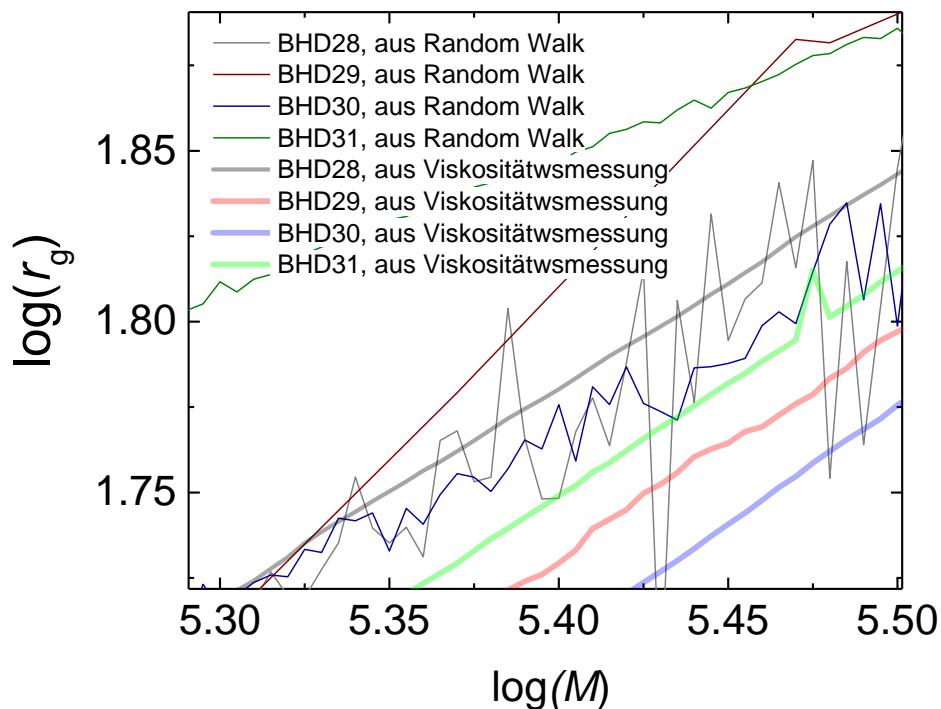


Abbildung 81: Vergrößerung von Abbildung 80 zur Veranschaulichung der relativen Abstände

Die experimentellen Daten liegen im gezeigten Bereich jeweils 3-4 nm auseinander und sind damit für den Random Walk im Prinzip signifikant unterscheidbar. Die hier gezeigten Random Walk-Daten weisen allerdings teilweise ein zu großes Rauschen auf, sodass ein Unterschied von 3 nm nicht mehr aufgelöst werden kann. Während die Ergebnisse aus BHD31 wenig verrauscht sind, waren zu wenige virtuelle Polymermoleküle aus der kMC-Simulation BHD28 vorhanden, um das Rauschen zu verhindern. Prinzipiell lässt sich dieses Problem durch eine größere Teilchenzahl in der Monte Carlo Simulation lösen, an dieser Stelle liegt das Problem im Parametersatz, der im gezeigten Molmassenbereich schlicht zu wenige Moleküle erzeugt.

Auch wenn der Random Walk damit für diese Parameteranpassung nicht nutzbar ist, bietet die entwickelte Methode bei besserer Parametrisierung ein nützliches Werkzeug.

## 8 Fazit

### 8.1 Experimentelle Datengrundlage

Ein Großteil der Experimente wurde unter der Prämisse durchgeführt, möglichst große Molmassen zu erzeugen, deshalb wurde mit sehr niedrigen Initiatorkonzentrationen gearbeitet. Während die Simulation mit PREDICI durch die Transfer-zum-Polymer-Reaktionen stark verlangsamt wird, benötigen Monte Carlo Simulationen bei niedrigeren Initiatorkonzentrationen höhere Teilchenanzahlen  $n_{\text{sx}}$ , um die Konzentrationsunterschiede zwischen den Spezies abbilden zu können. Andernfalls kann es zu der Situation kommen, dass ein einzelnes Radikal vorliegt, welches mangels eines zweiten Radikals nicht terminieren kann und somit zu höheren Polymerisationsraten und Molmassen führt. Auf Grund der niedrigen Initiatorkonzentration konnte auch das Vergleichsexperiment ohne BDFE nicht simuliert werden und wurde im Parameterfit nicht berücksichtigt.

### 8.2 MALLS-Analytik

Die Messungen mit dem beschriebenen GPC-MALLS-Aufbau liefern gute Ergebnisse im hochmolekularen Bereich von Molmassenverteilungen. Auf der niedermolekularen Seite treten große Messfehler auf, die entweder auf den Ankereffekt zurückzuführen sind, oder auf eine Trennung, die nicht nach dem GPC-Mechanismus abläuft. Allgemein hat die MALLS-Methode die Limitierung, dass erst ab ca. 20 bis 40  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  mit guten, also nicht-verrauschten Ergebnissen gerechnet werden kann. Je nach verwendetem Polymer/Lösungsmittelsystem ist ansonsten die Streuintensität zu gering. Eine wesentliche Verbesserung könnte die Trennung mittels asynchroner Feld-Feldfluss-Fraktionierung (A4F) anstelle der GPC-Säulen bringen. Dabei wird ebenfalls nach hydrodynamischem Radius getrennt, es liegt aber keine stationäre Phase vor, sodass weder Ankereffekt, noch Van-der-Waals-Wechselwirkungen Störungen verursachen können.

### 8.3 mcPolymer

Der kMC-Simulator mcPolymer wurde in dieser Arbeit stark auf die Problemstellung zugeschnitten und optimiert, sodass sehr detaillierte Informationen zu den erzeugten Polymeren verfügbar sind. Je nach dem simulierten Modell ist die Simulation . Mo-

mentan kann jede Monte Carlo Simulation nur einen CPU-Kern verwenden und durch den hohen Arbeitsspeicherbedarf können auf der vorhandenen Hardware nur ca. 6 Simulationen parallel laufen, von 16 Kernen liegen also 10 brach. Könnte eine Simulation mehrere Kerne verwenden, ließe sich die Performance stark erhöhen. Zwar ist der kinetische Monte Carlo Algorithmus generell schlecht parallelisierbar – jeder Monte Carlo Schritt ist auf das Ergebnis des vorherigen Schritts angewiesen – erste Versuche haben aber gezeigt, dass sich jener Teil der Simulation, der polymere Daten verwaltet makromolekulare Reaktionen ausführt, auf einem zweiten Kern ausführen lässt, sodass der kMC-Algorithmus ohne viel Speicherbedarf auf einem Kern läuft und die „ausgewürfelten“ Aufgaben an einen zweiten Prozess auf einem zweiten Kern weitergibt, z.B. „ein Molekül der Spezies 'wachsende Kette' um eine Einheit verlängern“.

#### **8.4 Random Walk**

Das beschriebene Verfahren zur Parametrisierung lässt sich leicht auf viele andere Systeme übertragen, da lediglich Mark-Houwink-Daten (oder besser: MALLS-Daten) benötigt werden. Allerdings zeigt sich eine recht starke Abweichung zwischen den simulierten Gyrationsradien und den Messwerten. Wäre die Parametrisierung mittels  $r_g$ -Konformationsplots erfolgt, so wäre mit einer erheblich besseren Übereinstimmung zu rechnen gewesen. Dazu wären nicht-verzweigte (beziehungsweise möglichst wenig verzweigte) Proben mit definierter Zusammensetzung nötig, die möglichst  $50,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  nicht unterschreiten.

In Zukunft sollte überprüft werden, ob das beschriebene Verfahren sich eignet, um einen Zusammenhang zwischen Kettenlänge, Kurz- und Langkettenverzweigungsgrad und Gyrationsradius (bzw. Kontraktionsfaktor) für ein untersuchtes System herzustellen. Ebenfalls sollte die Darstellung von Strukturen bei Nicht-Theta-Bedingungen untersucht werden, denn der Aufbau aus den Parametern Monomerkugelgröße, minimaler Winkel und maximaler Winkel lässt auch Strukturen zu, die nicht im Theta-Zustand sind. In Abbildung 82 ist ein Beispiel dafür dargestellt.



Abbildung 82: Random Walk Ergebnisse von einem Molekül mit 1000 identischen Monomereinheiten, links mit Winkelrestriktion  $\alpha < 90^\circ$  und rechts  $\alpha > 150^\circ$ .

## 8.5 Parameterfit und Modell

Das gezeigte Verfahren funktioniert prinzipiell, jedoch ist die Simulationsdauer zum jetzigen Zeitpunkt trotz vieler Optimierungen des Programmcodes zu hoch. Das Mooresche Gesetz<sup>[96]</sup> hat sich bis heute weitestgehend bestätigt und gibt Anlass zur Vermutung, dass der Geschwindigkeitsaspekt für das verwendete System in wenigen Jahren keine Rolle spielt.

## 9 Verzeichnisse

### 9.1 Quellenverzeichnis

- [1] R. Siegmann, E. Möller, S. Beuermann, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 1208–1213.
- [2] J. Amici, C. Francia, J. Zeng, S. Bodoardo, N. Penazzi, *J. Appl. Electrochem.* **2016**, 1–10.
- [3] E. Klimiec, K. Zaraska, J. Piekarski, P. Guzdek, G. Kołaszczynski, B. Jasiewicz, *Sens. Actuators Phys.* **2016**, 247, 504–513.
- [4] J. Tao, J. Hu, *J. Zhejiang Univ.-Sci. A* **2016**, 17, 502–511.
- [5] B. Gusarov, E. Gusarova, B. Viala, L. Gimeno, S. Boisseau, O. Cugat, E. Vandel, B. Louison, *Sens. Actuators Phys.* **2016**, 243, 175–181.
- [6] P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *DOMININGHAUS - Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag, **2013**.
- [7] G. Lopez, C. Gao, L. Li, F. J. Wyzgoski, A. Thenappan, P. L. Rinaldi, B. Ameduri, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 3790–3799.
- [8] P. H. M. Van Steenberge, B. Verbraeken, M.-F. Reyniers, R. Hoogenboom, D. R. D’hooge, *Macromolecules* **2015**, 48, 7765–7773.
- [9] O. Monyatsi, A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **2014**, 47, 8145–8153.
- [10] D. Meimaroglou, C. Kiparissides, *Macromolecules* **2010**, 43, 5820–5832.
- [11] I. Kryven, P. D. Iedema, *Macromol. Theory Simul.* **2013**, 22, 89–106.
- [12] D. Meimaroglou, A. Krallis, V. Saliakas, C. Kiparissides, *Macromolecules* **2007**, 40, 2224–2234.
- [13] D. Bonchev, E. J. Markel, A. H. Dekmezian, *Polymer* **2002**, 43, 203–222.
- [14] D. Yan, W.-J. Wang, S. Zhu, *Polymer* **1999**, 40, 1737–1744.
- [15] L. Hedhli, N. Mekhilef, S. Moyses, R. H. Lewis, *Macromolecules* **2008**, 41, 2011–2021.
- [16] M. Buback, P. Hesse, I. Lacík, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 2049–2054.
- [17] T. Junkers, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, 46, 7585–7605.
- [18] J. Barth, W. Meiser, M. Buback, *Macromolecules* **2012**, 45, 1339–1345.
- [19] R. X. E. Willemse, A. M. van Herk, E. Panchenko, T. Junkers, M. Buback, *Macromolecules* **2005**, 38, 5098–5103.
- [20] W. Leitner, P. G. Jessop, *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, **1999**.
- [21] P. Hubert, O. G. Vitzthum, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 756–762.
- [22] erstellt von “Saperaud” [CC BY-SA 2.5 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5>)],  
Via Wikimedia Commons,  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon\\_dioxide\\_pressure-Temperature\\_phase\\_diagram\\_deutsch.PNG#/media/File:Carbon\\_dioxide\\_p-T\\_phase\\_diagram.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_dioxide_pressure-Temperature_phase_diagram_deutsch.PNG#/media/File:Carbon_dioxide_p-T_phase_diagram.svg), **2005**.
- [23] J. M. DeSimone, Z. Guan, C. S. Elsbernd, *Science* **1992**, 257, 945–947.
- [24] J. M. DeSimone, *Science* **2002**, 297, 799–803.
- [25] J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menceloglu, J. B. McClain, T. J. Romack, J. R. Combes, *Science* **1994**, 265, 356–359.

- [26] F. Rindfleisch, T. P. DiNoia, M. A. McHugh, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15581–15587.
- [27] M. McCoy, *Chem. Eng. News* **1999**, *77*, 11.
- [28] E. Möller, S. Beuermann, *Macromol. React. Eng.* **2011**, *5*, 8–21.
- [29] T. S. Ahmed, J. M. DeSimone, G. W. Roberts, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3086–3097.
- [30] C. H. Bamford, H. Tompa, *J. Polym. Sci.* **1953**, *10*, 345–350.
- [31] C. H. Bamford, H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, *50*, 1097–1115.
- [32] K. B. McAuley, J. F. MacGregor, A. E. Hamielec, *AIChE J.* **1990**, *36*, 837–850.
- [33] A. Butté, A. Ghielmi, G. Storti, M. Morbidelli, *Macromol. Theory Simul.* **1999**, *8*, 498–512.
- [34] P. Pladis, C. Kiparissides, *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53*, 3315–3333.
- [35] S. Zhu, A. E. Hamielec, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3131–3136.
- [36] H. Tobita, A. E. Hamielec, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3098–3105.
- [37] M. Wulkow, *Macromol. Theory Simul.* **1996**, *5*, 393–416.
- [38] M. Wulkow, M. Busch, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1441–1448.
- [39] K. A. Payne, J. Debling, P. Nesvadba, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson, *Eur. Polym. J.* **2016**, *80*, 186–199.
- [40] P. Kryś, T. G. Ribelli, K. Matyjaszewski, A. Gennaro, *Macromolecules* **2016**, *49*, 2467–2476.
- [41] R. A. Hutchinson, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 144–157.
- [42] N. F. G. Wittenberg, M. Buback, R. A. Hutchinson, *Macromol. React. Eng.* **2013**, *7*, 267–276.
- [43] D. T. Gillespie, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2340–2361.
- [44] K. Platkowski, A. Pross, K.-H. Reichert, *Polym. Int.* **1998**, *45*, 229–238.
- [45] A. L. T. Brandão, J. B. P. Soares, J. C. Pinto, A. L. Alberton, *Macromol. React. Eng.* **2015**, *9*, 141–185.
- [46] P. H. M. Van Steenberge, D. R. D’hooge, Y. Wang, M. Zhong, M.-F. Reyniers, D. Konkolewicz, K. Matyjaszewski, G. B. Marin, *Macromolecules* **2012**, *45*, 8519–8531.
- [47] P. H. M. Van Steenberge, D. R. D’hooge, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *110*, 185–199.
- [48] L. Wang, L. J. Broadbelt, *Macromol. Theory Simul.* **2011**, *20*, 54–64.
- [49] K. A. Payne, D. R. D’hooge, P. H. M. Van Steenberge, M.-F. Reyniers, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson, G. B. Marin, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3828–3840.
- [50] S. Hamzehlou, Y. Reyes, J. R. Leiza, *Macromolecules* **2013**, *46*, 9064–9073.
- [51] S. Lazzari, S. Hamzehlou, Y. Reyes, J. R. Leiza, M. R. P. F. N. Costa, R. C. S. Dias, G. Storti, *Macromol. React. Eng.* **2014**, *8*, 678–695.
- [52] A. Yethiraj, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 204901.
- [53] M. Drache, B. Hosemann, T. Laba, S. Beuermann, *Macromol. Theory Simul.* **2015**, *24*, 301–310.
- [54] W. Wang, A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 2022–2027.
- [55] M. Drache, G. Drache, *Polymers* **2012**, *4*, 1416–1442.
- [56] T. Fukuda, Y. D. Ma, H. Inagaki, *Macromolecules* **1985**, *18*, 17–26.
- [57] Y. D. Ma, T. Fukuda, H. Inagaki, *Macromolecules* **1985**, *18*, 26–31.



- [58] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, M. Buback, P. Hesse, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8631–8641.
- [59] D. Auhl, J. Stange, H. Münstedt, B. Krause, D. Voigt, A. Lederer, U. Lappan, K. Lunkwitz, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9465–9472.
- [60] B. H. Bersted, J. D. Slee, C. A. Richter, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 1001–1014.
- [61] M. Härth, J. Kaschta, D. W. Schubert, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4471–4478.
- [62] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2011**.
- [63] F. Hölscher, *Dispersionen synthetischer Hochpolymerer: Eigenschaften, Herstellung und Prüfung*, Springer-Verlag, **2013**.
- [64] B. Ameduri, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6632–6686.
- [65] B. Ameduri, B. Boutevin, G. Kostov, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1763–1771.
- [66] C. Boyer, D. Valade, P. Lacroix-Desmazes, B. Ameduri, B. Boutevin, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5763–5777.
- [67] E. Möller, Copolymerizations of Vinylidene Fluoride and Hexafluoropropene in Supercritical Carbon Dioxide (ScCO<sub>2</sub>), Universität Potsdam, **2010**.
- [68] M. Buback, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 658–670.
- [69] M. Buback, *J. Mol. Struct.* **1995**, *347*, 113–129.
- [70] D.-Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, *15*, 59–64.
- [71] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27*, 1197–1203.
- [72] M. S. Graboski, T. E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1978**, *17*, 443–448.
- [73] P. P. Ltd, *Biochem. J.* **1955**, *60*, XXXIV.
- [74] G. H. Lathe, C. R. J. Ruthven, *Biochem. J.* **1956**, *62*, 665–674.
- [75] Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci. [B]* **1967**, *5*, 753–759.
- [76] P. Debye, *J. Phys. Colloid Chem.* **1947**, *51*, 18–32.
- [77] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1093–1099.
- [78] G. C. Berry, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 4550–4564.
- [79] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1301–1314.
- [80] E. Neuhaus, T. Herrmann, I. Vittorias, D. Lilge, G. Mannebach, A. Gonioukh, M. Busch, *Macromol. Theory Simul.* **2014**, *23*, 415–428.
- [81] F. J. Stadler, H. Münstedt, *J. Rheol. 1978-Present* **2008**, *52*, 697–712.
- [82] R. Siegmann, M. Drache, S. Beuermann, *J. Fluor. Chem.* **2014**, *159*, 48–56.
- [83] Chapman, Hall, *Handbook of Markov Chain Monte Carlo*, Chapman And Hall/CRC, **2011**.
- [84] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087–1092.
- [85] C. Schmaltz, Radikalische Polymerisation von Butylacrylat in Fluidem Kohlendioxid Bis Zu Hohem Druck, **1997**.
- [86] M. Buback, C. Hinton, *Z. Für Phys. Chem.* **2011**, *193*, 61–85.
- [87] H. Tups, Infrarotspektroskopische Untersuchung der radikalischen Hochdruck-Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid, **1986**.
- [88] M. Ali Parsa, I. Kozhan, M. Wulkow, R. A. Hutchinson, *Macromol. Theory Simul.* **2014**, *23*, 207–217.
- [89] B. Hosemann, M. Drache, S. Beuermann, *Macromol. Theory Simul.* **2016**, *25*, 508–517.
- [90] “OpenLava - Open Source Job Scheduler,” can be found under <http://www.openlava.org/>, **2016**.

- [91] B. Hosemann, M. Drache, S. Beuermann, *Macromol. Symp.* **2016**, 370, 17–25.  
 [92] S. Podzimek, T. Vlcek, C. Johann, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81, 1588–1594.  
 [93] G. K. Kostov, L. Sauguet, B. Ameduri, H. Kaspar, T. Zippies, K. Hintzer, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, 48, 3964–3976.  
 [94] B. Lee, F. M. Richards, *J. Mol. Biol.* **1971**, 55, 379-IN4.  
 [95] M. L. Connolly, *J. Mol. Graph.* **1993**, 11, 139–141.  
 [96] G. E. Moore, others, *Electronics* **1965**, 38, 82–85.

## 9.2 Abkürzungsverzeichnis

[	CTA Kettentransferagenz (englisch: Chain Transfer Agent)
$[S_i]_0$ Konzentration der Spezies $i$ zu Beginn der Simulation	<b>D</b>
$[\eta]$ intrinsische Viskosität	DMAc $N,N$ -Dimethylacetamid
$\mu$	$dn/dc$ Brechungsindexinkrement, Brechungsindexinkrement
$\mu$ Erwartungswert (Lage des Maximums einer Gaußfunktion)	DP Polymerisationsgrad (englisch: Degree of Polymerization)
<b>A</b>	DVE Divinylether
$\alpha$ Mark-Houwink-Exponent, Kohäsionsdruck	<b>F</b>
$A_2$ zweiter Virialkoeffizient	$f^2$ Fehlerquadratsumme
Abs Absorbanz	FT-IR Fourier-Transform Infrarotspektroskopie
<b>B</b>	<b>G</b>
$b$ Kovolumen	$g$ Kontraktionsfaktor
$B$ integrierter molarer Extinktionskoeffizient	GB Gigabyte
$B_{3w}$ Anzhl Langkettenverzweigungen bei trifunktionalen Verzweigungspunkten und breiter Molmassenverteilung	GHz Gigahertz
BDFE 2-Brom-1,1-Difluorethylen	GPC Gelpermeationschromatographie
BPO Benzoylperoxid	<b>H</b>
<b>C</b>	HFP Hexafluorpropen
$c$ Konzentration	<b>I</b>
CPU Prozessor (englisch: Central Processing Unit)	$I_0$ eingestrahlte Lichtintensität
	IR Infrarot
	$I_\theta$ Streuintensität am Winkel $\theta$

## K

$k^{\text{exp}}$  experimenteller  
Geschwindigkeitskoeffizient  
 $k^{\text{MC}}$  Reaktionswahrscheinlichkeit in kMC-  
Simulation

## L

$l$  Schichtlänge  
L Liter  
LCB Langkettenverzweigung (englisch: Long  
Chain Branch), Langkettenverzweigung  
(englisch: Long Chain Branch)  
 $\log([\eta])$  dekadischer Logarithmus der  
intrinsischen Viskosität in  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$  geteilt  
durch die Einheit  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$   
 $\log(M)$  dekadischer Logarithmus der Molmasse  
in  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  geteilt durch die Einheit  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\log(r_g)$  dekadischer Logarithmus des  
Gyrationsradius in nm geteilt durch die  
Einheit nm

## M

$m$  Masse  
MALLS  
Multi Angle Laser Light Scattering 4  
MCR mid-chain Radikal  
MCRL mid-chain Radikal aus intermolekularem  
Transfer zum Polymer, kann zu  
Langkettenverzweigungen führen  
MCRS mid-chain Radikal aus Backbiting, kann  
zu Kurzkettenverzweigung führen  
MH Mark-Houwink  
MIR mittleres Infrarot  
MMV Molmassenverteilung  
 $M_n$  Zahlenmittel  
 $M_p$  Molmasse am Peak der  
Molmassenverteilung - Molmasse, die in  
einer Verteilung den größten Masseanteil  
hat

## N

$N_A$  Avogadrozahl  
NMP *N*-Methylpyrrolidon  
 $n_{\text{sx}}$  Gesamtteilchenanzahl in einer kMC  
Simulation

## P

$p$  Druck  
 $p_c$  kritischer Druck  
Polytetrafluorethylen Polytetrafluorethylen

## R

$r$  Radius oder Abstand  
 $R$  universelle Gaskonstante  
RAFT Reversible Additions-Fragmentierungs  
Kettenübertragungs Polymerisation  
(englisch: reversible addition-fragmentation  
chain transfer polymerization)  
RAM Arbeitsspeicher (englisch: Random Access  
Memory)  
 $r_g$  Gyrationsradius  
RI Brechungsindex (englisch: Refractive Index)  
 $r_s$  Abstand zum Masseschwerpunkt  
 $R_v$  Reaktionsrate der  $n$ ten Reaktion  
 $R_\theta$  Rayleigh Ratio am Winkel  $\theta$

## S

SAW self-avoiding walk  
SCB Kurzkettenverzweigung (Short Chain  
Branch)  
 $\text{scCO}_2$  überkritisches  $\text{CO}_2$   
STL Standard Template Library

## T

$T$  Temperatur  
TBPO *tert*-Butylperoxyoctanoat (*tert*-  
Butylperoxy-2-Ethylhexanoat)  
 $T_c$  kritische Temperatur

TCL tool command language (scriptsprache)

TFE Tetrafluorethylen

$t_R$  Reaktionszeit

$T_r$  reduzierte Temperatur

$w(M)$  Massenverteilung auf der  
Molmassenachse

$W(M)$  kumulative Massenfraktion

## X

## U

$U$  Spannung

UV Ultraviolett

## Ω

## V

$V$  Volumen, Volt

VDF Vinylidenfluorid

$V_h$  hydrodynamisches Volumen

$V_k$  Kontrollvolumen

$V_m$  molares Volumen

VM virtuelle Maschine

$\omega$  azentrischer Faktor

$\varepsilon$  Extinktionskoeffizient

$\bar{\nu}$  Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$

$\sigma^2$  Varianz (Breite einer Gaußfunktion)

$\tau$  Zeitintervall eines einzelnen Monte Carlo  
Schritts

## W

$w(\log(M))$  Massenfraktion

### 9.3 Liste von wissenschaftlichen Publikationen und Vorträgen

#### Publikationen:

- Ulrike Schreiber, Benjamin Hosemann, Sabine Beuermann:  
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl Acrylate-Containing Block Copolymers  
from ARGET ATRP  
*Macromolecular Chemistry and Physics*, **2011**, 212(2), 168.
- Marco Drache, Benjamin Hosemann, Tetyana Laba, Sabine Beuermann:  
Modeling of Branching Distributions in Butyl Acrylate Polymerization  
Applying Monte Carlo Methods  
*Macromolecular Theory and Simulations*, **2015**, 24(4), 301.
- Benjamin Hosemann, Marco Drache, Sabine Beuermann:  
Experimentally Calibrated Random Walk of Branched Polymers: A  
Pragmatic Approach  
*Macromolecular Theory and Simulations*, **2016**, 25(6), 508-517.

- Benjamin Hosemann, Marco Drache, Sabine Beuermann:  
Advanced kinetic parameter fit applied to radical copolymerizations  
*Macromolecular Symposia*, **2016**, 307(1),17.
- Benjamin Hosemann, Rebekka Siegmann, Sabine Beuermann:  
Supercritical Carbon Dioxide as Reaction Medium for Fluoropolymer  
Synthesis and Kinetic Investigations into Radical Polymerizations of  
VDF and HFP  
*Fluorinated Polymers: Vol. 1: Synthesis, Properties, Processing and  
Simulation*, Bruno Ameduri, Hideo Sawada (Hrsg.), **2016**, 1, 211

### Konferenzbeiträge:

#### Poster:

Benjamin Hosemann, Sabine Beuermann:  
Degree of long-chain-branching in VDF/HFP copolymer systems derived  
from triple detection SEC  
*Fluoropolymer*, San Diego **2014**

#### Eigene Vorträge:

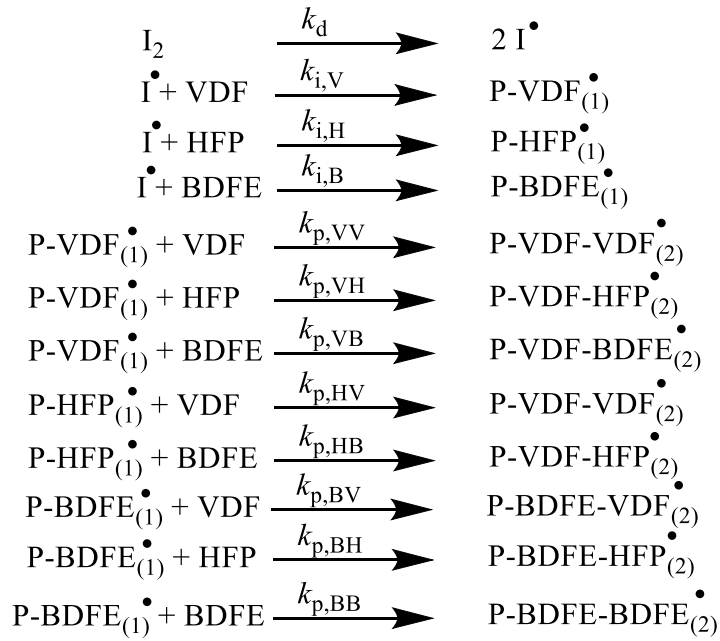
- Benjamin Hosemann, Marco Drache, Tetyana Laba, Sabine Beuermann:  
Modeling the degree of branching in VDF/HFP copolymer systems and  
copolymer analyses applying triple detection SEC  
*Polymer Reaction Engineering IX (PRE9)*, Cancún **2015**
- Benjamin Hosemann, Marco Drache, Sabine Beuermann:  
A new insight into the detailed molecular topology of highly-branched  
polymers: multiscale Monte Carlo Simulation of the VDF/HFP/BDFE  
polymerization  
*12th International Workshop on Polymer Reaction Engineering*, Ham-  
burg **2016**

## 10 Anhänge

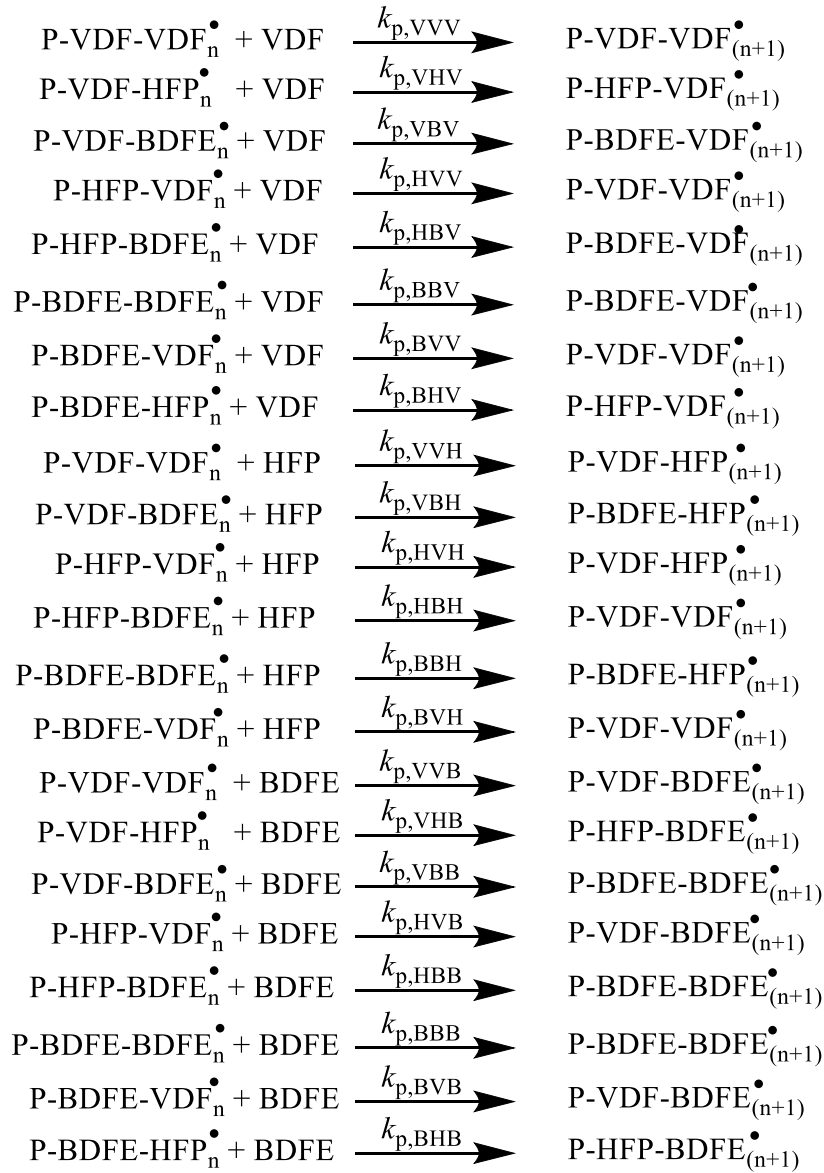
### 10.1 Kinetisches Schema

Parameter	$A_0$ /L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$E_A$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta V^\ddagger$ / mL·mol <sup>-1</sup>
$k_d$	$1.54 \cdot 10^{14}$	124.9	
$k_{i,V}$	$4.0 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{i,H}$	$2.0 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{i,B}$	$3.0 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,VVB}$	$3.245 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,VHB}$	$4.1776 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,VBV}$	$1.25 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,VBH}$	$1.0 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,HVB}$	$4.185 \cdot 10^5$	29.755	-23.28
$k_{p,HBV}$	$6.25 \cdot 10^7$	29.755	-23.28
$k_{p,HBH}$	$1.0 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,HBB}$	$5.0 \cdot 10^7$	29.755	-23.28
$k_{p,BVV}$	$3.893 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,BVH}$	$1.183 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,BVB}$	$3.883 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,HBH}$	$1.0 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,BHV}$	$5.013 \cdot 10^8$	6.53	-0.831
$k_{p,BHB}$	$4.1776 \cdot 10^8$	6.53	-0.831
$k_{p,BBV}$	$1.25 \cdot 10^5$	29.755	-23.28
$k_{p,BHB}$	$1.0 \cdot 10^8$	29.755	-23.28
$k_{p,BHB}$	$5 \cdot 10^7$	29.755	-23.28

Initiierungsreaktionen:

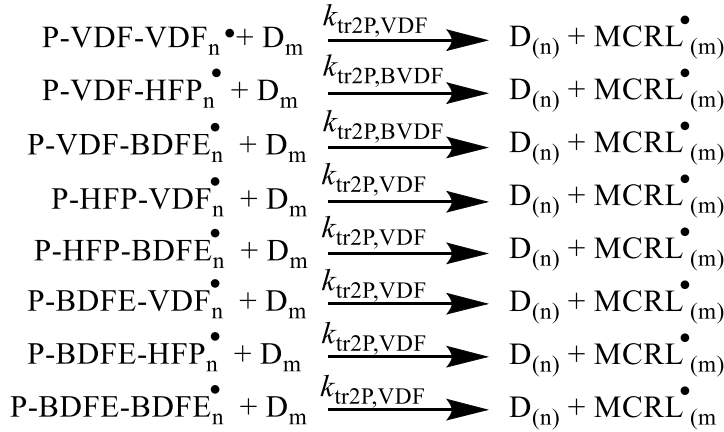
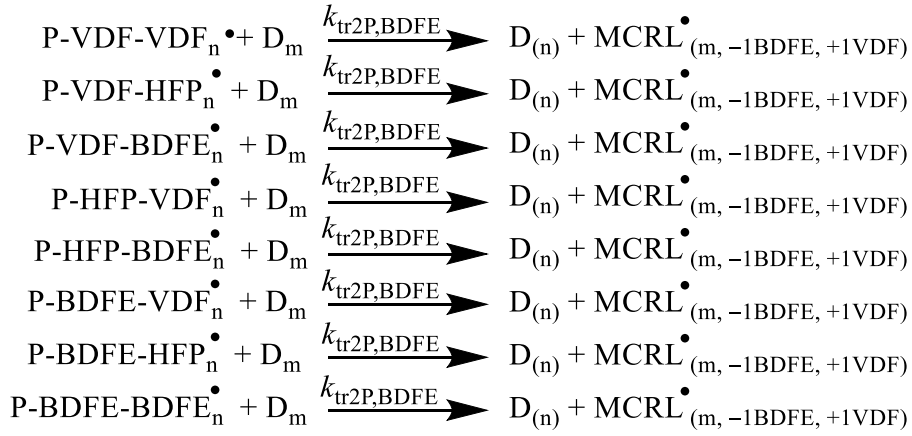


Propagationsreaktionen:

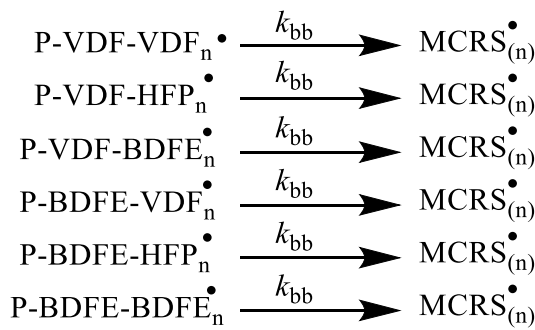




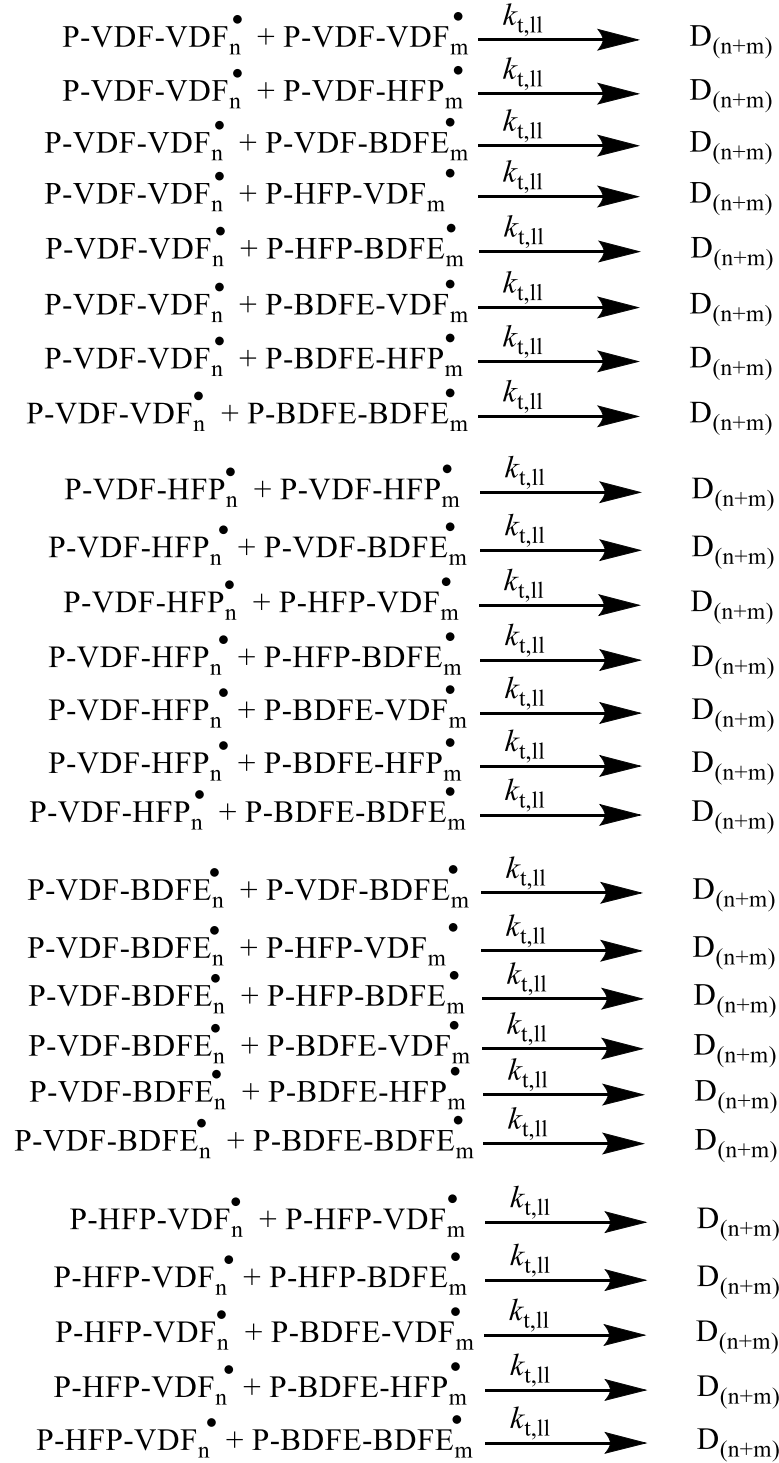
### Intermolekularer Transfer zum Polymer

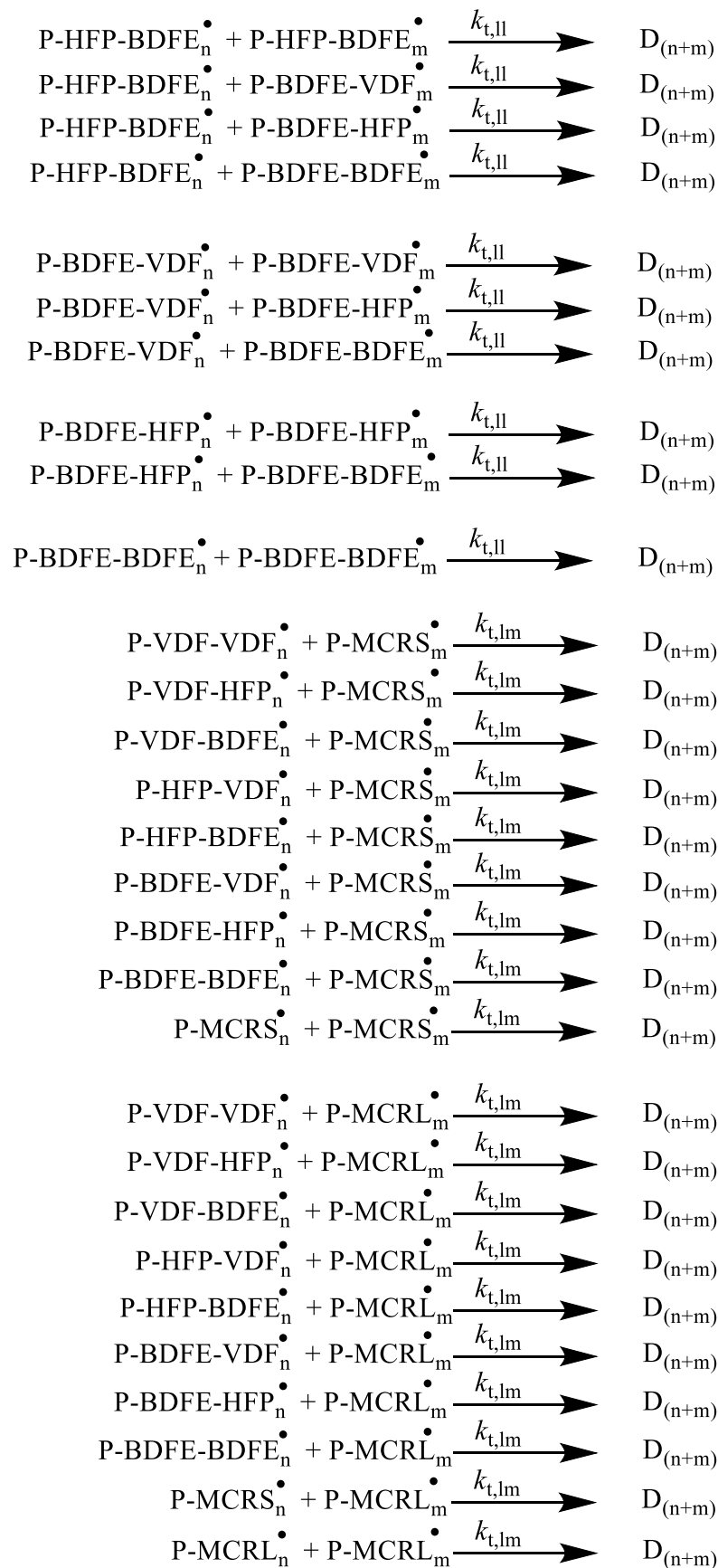


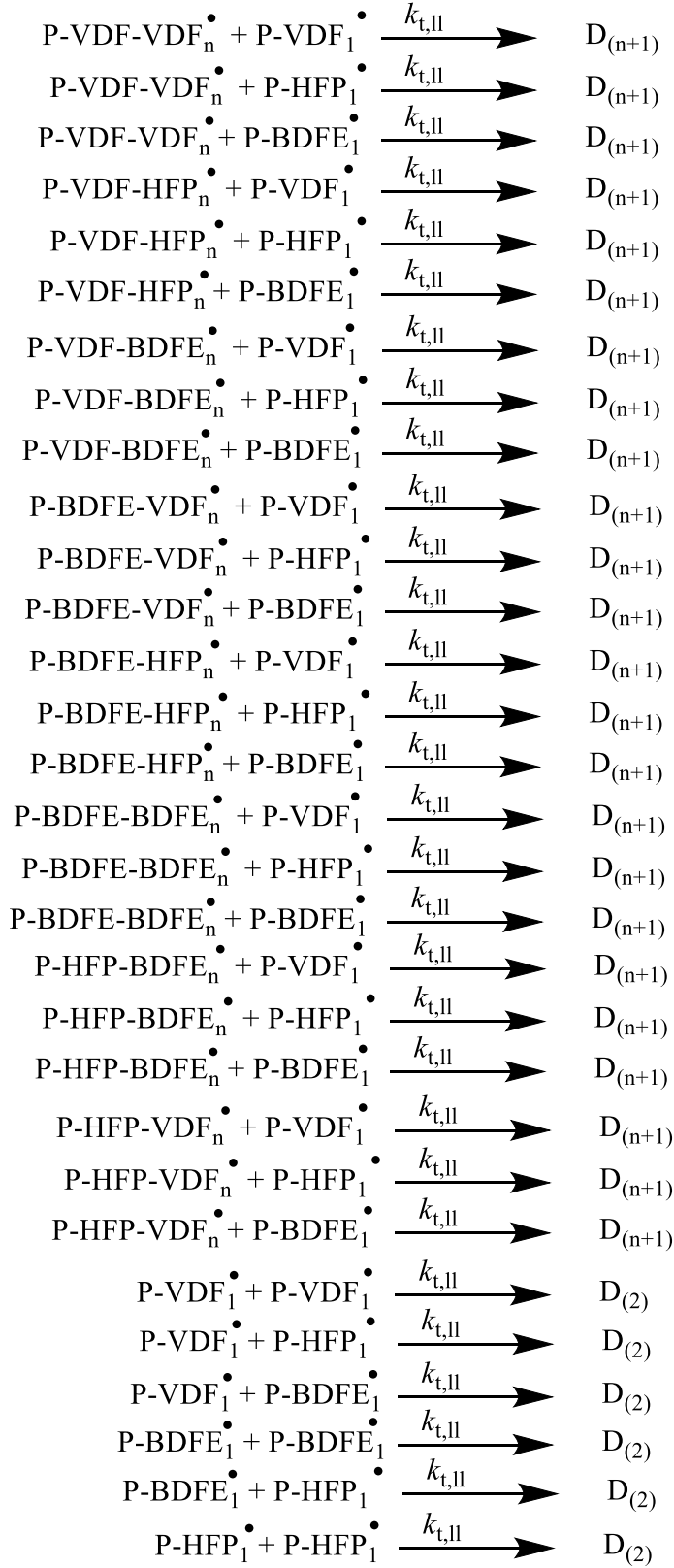
### Intramolekularer Transfer zum Polymer



Terminierungsreaktionen:







## 10.2 Best-Of-Liste der getesteten Parametersätze aus Umsatz/Zeit-Betrachtungen

Parameter	5	7	8	9	10	Einheit
$A_0(k_{t,\text{linear-linear}})$	$8.7668 \cdot 10^{10}$	$9.0172 \cdot 10^{10}$	$7.9327 \cdot 10^{10}$	$4.6200 \cdot 10^{10}$	$4.3068 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{t,\text{linear-MCR}})$	$2.3718 \cdot 10^{10}$	$4.3263 \cdot 10^{10}$	$4.7380 \cdot 10^{10}$	$3.2424 \cdot 10^{10}$	$3.8815 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{t,\text{MCR-MCR}})$	$5.99111 \cdot 10^9$	$5.39458 \cdot 10^9$	$9.55366 \cdot 10^9$	$9.74847 \cdot 10^9$	$8.90897 \cdot 10^9$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	$542469 \cdot 10^7$	$2.75682 \cdot 10^7$	$3352489 \cdot 10^7$	$9.1225 \cdot 10^6$	$9.5927 \cdot 10^6$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_A(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	39.76	32.92	37.89	35.37	35.67	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{bb})$	$6.9487 \cdot 10^{11}$	$1.4648 \cdot 10^{11}$	$1.7426 \cdot 10^{11}$	$5.2304 \cdot 10^{11}$	$2.7993 \cdot 10^{11}$	$\text{s}^{-1}$
$E_A(k_{bb})$	58.40	58.44	58.75	64.03	63.25	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{tr2P,VDF})$	$6.5613 \cdot 10^{10}$	$8.1701 \cdot 10^{10}$	$5.14976 \cdot 10^9$	$1.7302 \cdot 10^{10}$	$1.04794 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_A(k_{tr2P,VDF})$	49.14	46.10	55.13	50.11	50.38	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{tr2P,BDFE})$	$1.7861 \cdot 10^{11}$	$3.3352 \cdot 10^{11}$	$1.7265 \cdot 10^{11}$	$2.7320 \cdot 10^{11}$	$1.6375 \cdot 10^{12}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_A(k_{tr2P,BDFE})$	53.41	37.77	55.00	36.82	39.61	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Sigma\text{Fehler}^2$	0.6491	0.6753	0.6909	0.5603	0.5613	

Parameter	11	12	13	14	15	Einheit
$A_0(k_{t,\text{linear-linear}})$	$8 \cdot 10^{10}$	$4.5487 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$4.3068 \cdot 10^{10}$	$5.1234 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{t,\text{linear-MCR}})$	$4 \cdot 10^{10}$	$3.3455 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$	$3.8815 \cdot 10^{10}$	$3.1764 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{t,\text{MCR-MCR}})$	$9 \cdot 10^9$	$9.8304 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^9$	$8.9090 \cdot 10^9$	$9.8936 \cdot 10^9$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	$4.4748 \cdot 10^7$	$1.7298 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$	$9.5927 \cdot 10^6$	$8.3610 \cdot 10^6$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_A(k_{p,\text{MCR,VDF}})$	37.9	35.56	37.90	35.67	35.25	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{bb})$	$6.9487 \cdot 10^{10}$	$5.0636 \cdot 10^{11}$	$6.9487 \cdot 10^{11}$	$2.7993 \cdot 10^{11}$	$5.4590 \cdot 10^{11}$	$\text{s}^{-1}$
$E_A(k_{bb})$	58.85	64.08	58.85	63.25	64.43	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{tr2P,VDF})$	$5.8555 \cdot 10^9$	$1.6625 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^9$	$1.0479 \cdot 10^{10}$	$1.5863 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_A(k_{tr2P,VDF})$	55.0	50.11	55.0	50.38	50.23	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{tr2P,BDFE})$	$1.7653 \cdot 10^{11}$	$7.4088 \cdot 10^{11}$	$1.77 \cdot 10^{11}$	$1.6375 \cdot 10^{11}$	$7.5170 \cdot 10^{11}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_A(k_{tr2P,BDFE})$	54.5	36.55	54.00	39.61	36.74	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Sigma\text{Fehler}^2$	0.5603			0.5603	0.5623	

Parameter	16	17	18	19	20	Einheit
$A_0(k_{\text{t,linear-linear}})$	$8 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	$4.0546 \cdot 10^{10}$	$4.0546 \cdot 10^{10}$	$4.5599 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{\text{t,linear-MCR}})$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$3.9099 \cdot 10^{10}$	$3.9099 \cdot 10^{10}$	$3.8509 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{\text{t,MCR-MCR}})$	$7 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^9$	$8.0995 \cdot 10^9$	$8.0995 \cdot 10^9$	$8.7660 \cdot 10^9$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{\text{p,MCR,VDF}})$	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$	$3.5915 \cdot 10^7$	$1.5915 \cdot 10^7$	$1.1914 \cdot 10^7$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_{\text{A}}(k_{\text{p,MCR,VDF}})$	37.9	37.9	39.0	35.37	35.75	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{\text{bb}})$	$8 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{11}$	$4.0254 \cdot 10^{11}$	$2.7254 \cdot 10^{11}$	$2.7977 \cdot 10^{11}$	$\text{s}^{-1}$
$E_{\text{A}}(k_{\text{bb}})$	58.85	58.85	64.0	62.06	63.4	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{\text{tr2P,VDF}})$	$6 \cdot 10^9$	$3.3 \cdot 10^{10}$	$1.6855 \cdot 10^{10}$	$7.8551 \cdot 10^{10}$	$1.0303 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_{\text{A}}(k_{\text{tr2P,VDF}})$	52.0	60.0	50.50	50.43	50.19	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{\text{tr2P,BDFE}})$	$1.77 \cdot 10^{11}$	$3.3 \cdot 10^{11}$	$6.1029 \cdot 10^{10}$	$6.1029 \cdot 10^{10}$	$2.5501 \cdot 10^{12}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_{\text{A}}(k_{\text{tr2P,BDFE}})$	53.5	56.0	42.0	39.13	39.80	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Sigma\text{Fehler}^2$	-	-	-	0.5754	0.56135	

Parameter	21	22	Einheit
$A_0(k_{\text{t,linear-linear}})$	$3.6998 \cdot 10^{10}$	$3.9281 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{\text{t,linear-MCR}})$	$1.3646 \cdot 10^{10}$	$3.8683 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{\text{t,MCR-MCR}})$	$4.7781 \cdot 10^9$	$8.7901 \cdot 10^9$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_0(k_{\text{p,MCR,VDF}})$	$3.9833 \cdot 10^7$	$1.1211 \cdot 10^7$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_{\text{A}}(k_{\text{p,MCR,VDF}})$	39.44	35.97	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{\text{bb}})$	$9.7413 \cdot 10^{10}$	$3.7321 \cdot 10^{11}$	$\text{s}^{-1}$
$E_{\text{A}}(k_{\text{bb}})$	56.91	62.71	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{\text{tr2P,VDF}})$	$1.4895 \cdot 10^{10}$	$1.2507 \cdot 10^{10}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_{\text{A}}(k_{\text{tr2P,VDF}})$	48.68	50.76	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_0(k_{\text{tr2P,BDFE}})$	$3.7642 \cdot 10^{12}$	$5.5611 \cdot 10^{11}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$E_{\text{A}}(k_{\text{tr2P,BDFE}})$	42.39	39.3	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Sigma\text{Fehler}^2$	0.5650	0.5692	

## 10.3 Macros für die FT-IR Software „OPUS“ von Bruker

### 10.3.1 Abwechselndes Messen mit zwei Experimentvorlagen

Um in schneller Folge zwei verschiedene Experimente verwenden zu können, kann folgendes Macro verwendet werden. Zusätzlich wird das Script „druckopus.bat“ gestartet, welches den Druckabnehmer über eine serielle Verbindung ausliest und die Werte speichert.

```
VARIABLES SECTION
FILE <hintergrund1> = ScRf;
FILE <hintergrund2> = ScRf;
FILE <$ResultFile 1> = Spec;
FILE <$ResultFile 2> = Spec;
STRING <methode1> = 'vdf-nir.xpm';
STRING <methode2> = 'vdf-mir.xpm';
STRING <methodenpfad> = 'P:\tc-analytik\UniPotsdam\FT-IR\Benjamin\bhd002\';
STRING <druckabnehmer> = 'P:\tc-analytik\UniPotsdam\FT-IR\Benjamin\druckopus.bat';
STRING <druckabnehmertextpfad> = 'P:\tc-analytik\UniPotsdam\FT-IR\Benjamin\opusdruck.txt';

STRING <druck> = '';
STRING <shutdownmethode> = 'shutdown.XPM';
STRING <shutdownmethodenpfad> = 'P:\tc-analytik\UniPotsdam\FT-IR\Benjamin\';
NUMERIC <hour> = 0;
NUMERIC <minute> = 0;
NUMERIC <second> = 0;

*NUMERIC <anzahlmessungen> = 36.000000000000000;
*NUMERIC <wartezeit> = 10.000000000000000;

PROGRAM SECTION

UserDialog ('Messmethode', STANDARD, FILE:[<hintergrund1>:ScRf],
FILE:[<hintergrund2>:ScRf], EDIT: <methodenpfad>, EDIT: <methode1>, EDIT:
<methode2>, EDIT: <druckabnehmer>, EDIT: <anzahlmessungen>, EDIT: <wartezeit>,
BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK);
StartLoop (<anzahlmessungen>, 0);
GetTime (0, 0, 0, <hour>, <minute>, <second>);
<minute> = <minute> + <wartezeit>;
ExternalProgram (0, {XPF=0, XPR='<druckabnehmer>', XWS=3, XCW=0});
LoadReference ([<hintergrund1>:ScRf],{});
<$ResultFile 1> = MeasureSample (0, {XPP = '<methodenpfad>', EXP = '<methode1>'});
<druck> = ReadTextFile ('<druckabnehmertextpfad>');
ParameterEditor ([<$ResultFile 1>:], {SFM='<druck>'});
If (<methode1> .EQ. <methode2>);
Else ();
LoadReference ([<hintergrund2>:ScRf],{});
<$ResultFile 2> = MeasureSample (0, {XPP = '<methodenpfad>', EXP = '<methode2>'});
Endif ();
If (<minute> .GT. 60);
    <minute> = <minute> - 60;
    <hour> = <hour> + 1;
Endif ();
Timer (WAITUNTIL, <hour>:<minute>:<second>);
EndLoop (0);
<$ResultFile 1> = MeasureSample (0, {XPP = '<shutdownmethodenpfad>', EXP =
'<shutdownmethode>'});

PARAMETER SECTION
LB6=|| |Load 1
```

```

set verzeichnis=P:\tc-analytik\UniPotsdam\FT-IR\Benjamin\ |RunMacro 1|;
MFN=SUBTRAKTION.MTX;
MPT=
set verzeichnis=P:\tc-analytik\UniPotsdam\FT-IR\Benjamin\;

```

### 10.3.2 Auslesen des Druckabnehmers

Folgendes Script liest den Druck ab. Dazu wird eine Kopie der Binärdatei der „Eingabeaufforderung“ benötigt (im Beispiel unter cmd2.exe gespeichert), sowie das Programm „Putty“ benötigt (<http://www.chiark.greenend.org.uk/~sgtatham/putty/download.html>), sowie das Terminal-Backend von Putty, „plink.exe“. Mittels Putty wird eine serielle Verbindung zum Druckabnehmer eingerichtet und gespeichert (im Beispiel unter dem Namen „HBM“). Ob diese Verbindung funktioniert, lässt sich über die Eingabe „msv?1“ testen, das Ergebnis sollte der aktuelle Druck sein.

„druckopus.bat“:

```

rem @echo off
set verzeichnis=P:\tc-analytik\UniPotsdam\FT-IR\Benjamin\
rem set logfile=
set tabtab=
cd %verzeichnis%
del %verzeichnis%drucktemp.txt
del %verzeichnis%opusdruck.txt
for /F %i IN ('date /T') DO set date=%i
for /F %j IN ('time /T') DO set time=%j
start /B /min %verzeichnis%cmd2.exe /C %verzeichnis%pl.bat
timeout /T 1
taskkill /F /im plink.exe
timeout /T 1
for /F %k IN ('find "+" drucktemp.txt') DO set druck=%k
set druck=%druck:~0,-3%
echo %date%%tabtab%%time%%tabtab%%druck% >> %verzeichnis%opusdruck.txt
echo %date%%tabtab%%time%%tabtab%%druck% >> %verzeichnis%opusdrucklog.txt
„pl.bat“
echo ;msv?1|plink -load HBM >> drucktemp.txt

```

### 10.3.3 Integration von 1 bis 7 Peaks über viele Dateien

Mit dem folgenden Macro lässt sich eine Integrationsmethode laden, die bis zu 7 Bereiche enthält. Alle geladenen Spektren (nur die AB-Blöcke) werden behandelt, die Ergebnisse werden im Beispiel in die Datei „intrep.txt“ geschrieben.



# VARIABLES SECTION

```
FILE <Spektren> = AB;
FILE <Spektrum0> = AB;
FILE <$ResultFile 1> = Spec;
STRING <textfile> = 'P:\tc-analytik\UniPotsdam\FT-IR\Benjamin\intrep.txt';
STRING <Zielpfad> = 'P:\tc-analytik\UniPotsdam\FT-IR\Benjamin\';
STRING <Zeile> = '';
STRING <uhrzeit> = '';
STRING <datum> = '';
STRING <anzahl> = '3';
STRING <Integralwert1> = '';
STRING <Integralwert2> = '';
STRING <Integralwert3> = '';
STRING <Integralwert4> = '';
STRING <Integralwert5> = '';
STRING <Integralwert6> = '';
STRING <Integralwert7> = '';
STRING <Integrationsmethode> = 'Integration CO2-VDF-HFP.int';
STRING <Probennamen> = '';
STRING <tab> = ' ';
NUMERIC <Year> = 0;
NUMERIC <Month> = 0;
NUMERIC <Day> = 0;
NUMERIC <Hour> = 0;
NUMERIC <Minute> = 0;
NUMERIC <Second> = 0;
```

# PROGRAM SECTION

```
UserDialog ('Integrale der folgenden Spektren in Datei schreiben', STANDARD,
FILE:[<Spektren>:AB], EDIT: <Integrationsmethode>, EDIT: <anzahl>, EDIT: <Ziel-
pfad>, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK);

GetTime (<Year>, <Month>, <Day>, <Hour>, <Minute>, <Second>);

TextToFile ('<Zielpfad>', 'intrep.txt', '----- <Year> <Month> <Day>
<Hour> <Minute> <Second> -----', APPEND_TEXT);

StartLoop ([<Spektren>:AB], 0);
    Integrate ([<Spektren>:AB], {LPT= <Zielpfad>, LFN = <Integrationsmethode>,
LRM = 0});
    If (<anzahl> .EQ. 1);
        <datum> = GetParameter ([<Spektren>:Spec], DAT);
        <uhrzeit> = GetParameter ([<Spektren>:Spec], TIM);
        <Integralwert1> = FromReportMatrix ([<Spektren>:AB/Integ], 1, 0, 1, 3);
        <Zeile> = '<datum><tab><uhrzeit><tab><Integralwert1>';
    Else();
        If (<anzahl> .EQ. 2);
            <datum> = GetParameter ([<Spektren>:Spec], DAT);
            <uhrzeit> = GetParameter ([<Spektren>:Spec], TIM);
            <Integralwert1> = FromReportMatrix ([<Spektren>:AB/Integ], 1, 0, 1,
3);
            <Integralwert2> = FromReportMatrix ([<Spektren>:AB/Integ], 1, 0, 2,
3);
            <Zeile> = '<da-
tum><tab><uhrzeit><tab><Integralwert1><tab><Integralwert2>';
        Else();
            If (<anzahl> .EQ. 3);
                <Integralwert1> = FromReportMatrix ([<Spektren>:AB/Integ], 1,
0, 1, 3);
                <Integralwert2> = FromReportMatrix ([<Spektren>:AB/Integ], 1,
0, 2, 3);
                <Integralwert3> = FromReportMatrix ([<Spektren>:AB/Integ], 1,
0, 3, 3);
                <datum> = GetParameter ([<Spektren>:Spec], DAT);
                <uhrzeit> = GetParameter ([<Spektren>:Spec], TIM);
                <Zeile> = '<da-
tum><tab><uhrzeit><tab><Integralwert1><tab><Integralwert2><tab><Integralwert3>';
            Else();
```

```

        If (<anzahl> .EQ. 4);
        <Integralwert1> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 1, 3);
        <Integralwert2> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 2, 3);
        <Integralwert3> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 3, 3);
        <Integralwert4> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 4, 3);
        <datum> = GetParameter ([<Spektren>:Spec], DAT);
        <uhrzeit> = GetParameter ([<Spektren>:Spec], TIM);
        <Zeile> = '<da-
tum><tab><uhrzeit><tab><Integralwert1><tab><Integralwert2><tab><Integralwert3><ta
b><Integralwert4>';
        Else();
        If (<anzahl> .EQ. 5);
        <Integralwert1> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 1, 3);
        <Integralwert2> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 2, 3);
        <Integralwert3> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 3, 3);
        <Integralwert4> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 4, 3);
        <Integralwert5> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 5, 3);
        <datum> = GetParameter ([<Spektren>:Spec], DAT);
        <uhrzeit> = GetParameter ([<Spektren>:Spec], TIM);
        <Zeile> = '<da-
tum><tab><uhrzeit><tab><Integralwert1><tab><Integralwert2><tab><Integralwert3><ta
b><Integralwert4><tab><Integralwert5>';
        Else();
        If (<anzahl> .EQ. 6);
        <Integralwert1> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 1, 3);
        <Integralwert2> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 2, 3);
        <Integralwert3> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 3, 3);
        <Integralwert4> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 4, 3);
        <Integralwert5> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 5, 3);
        <Integralwert6> = FromReportMatrix ([<Spek-
tren>:AB/Integ], 1, 0, 6, 3);
        <datum> = GetParameter ([<Spektren>:Spec],
DAT);
        <uhrzeit> = GetParameter ([<Spektren>:Spec],
TIM);
        <Zeile> = '<da-
tum><tab><uhrzeit><tab><Integralwert1><tab><Integralwert2><tab><Integralwert3><ta
b><Integralwert4><tab><Integralwert5><tab><Integralwert6>';
        Else();
        If (<anzahl> .EQ. 7);
        <Integralwert1> = FromReportMatrix
([<Spektren>:AB/Integ], 1, 0, 1, 3);
        <Integralwert2> = FromReportMatrix
([<Spektren>:AB/Integ], 1, 0, 2, 3);
        <Integralwert3> = FromReportMatrix
([<Spektren>:AB/Integ], 1, 0, 3, 3);
        <Integralwert4> = FromReportMatrix
([<Spektren>:AB/Integ], 1, 0, 4, 3);
        <Integralwert5> = FromReportMatrix
([<Spektren>:AB/Integ], 1, 0, 5, 3);
        <Integralwert6> = FromReportMatrix
([<Spektren>:AB/Integ], 1, 0, 6, 3);
        <Integralwert7> = FromReportMatrix
([<Spektren>:AB/Integ], 1, 0, 7, 3);
        <datum> = GetParameter ([<Spek-
tren>:Spec], DAT);
        <uhrzeit> = GetParameter ([<Spek-
tren>:Spec], TIM);

```

---Ende---

- Benjamin Hosemann, Marco Drache, Sabine Beuermann:  
Experimentally Calibrated Random Walk of Branched Polymers: A  
Pragmatic Approach  
*Macromolecular Theory and Simulations*, **2016**, 25(6), 508-517.
- Benjamin Hosemann, Marco Drache, Sabine Beuermann:  
Advanced kinetic parameter fit applied to radical copolymerizations  
*Macromolecular Symposia*, **2016**, 307(1), 17.

# Experimentally Calibrated Random Walk of Branched Polymers: A Pragmatic Approach

Benjamin Hosemann, Marco Drache, Sabine Beuermann\*

In order to control the branching behavior of polymers, the comparison of experimental and simulated data is important. The utilization of a nonlattice, self-avoiding necklace-bead random walk simulator is reported, which allows for the calculation of radii of gyration  $r_g$  of polymer molecules with branched structures. The focus is on sensitivity toward short-chain branches, long-chain branches (LCBs), and the copolymer composition. Using only two parameters—the size of monomer beads and the minimum angle between three subsequent beads—a fast and reliable parameter fit procedure based on experimental data is described. The procedure is exemplarily shown for copolymers of vinylidene fluoride and hexafluoropropene (HFP) with HFP contents in the copolymer of at most 0.3 and is easily transferable to other polymers that may be analyzed by size-exclusion chromatography/multiangle laser light scattering close to  $\theta$  conditions. Applying the Zimm–Stockmayer equation to simulated  $r_g$  data allows for comparing the “effective” number of LCBs with the number of LCBs given by kinetic simulations. A tool for better estimation of rate coefficients associated with the formation of short- and long-chain branches is provided.



## 1. Introduction

Within the last decade, the microstructure of polymers has turned into focus since it allows for tuning of material properties. The term *microstructure* may refer to sequences of monomers in copolymers,<sup>[1]</sup> regioselectivity of monomer addition,<sup>[2,3]</sup> formation of defect structures,<sup>[4]</sup> or the formation of branched macromolecules.<sup>[5–10]</sup> In radical polymerizations, the latter may be formed due to inter- and intramolecular transfer to polymer, which produces mid chain radicals (MCRs). An important prerequisite for this reaction to happen is a rather low stability of the propagating end-chain radical (ECR) species. MCRs are less reactive than ECRs,<sup>[11–14]</sup> but nevertheless MCRs

can add monomer to form branches. The intramolecular transfer, frequently called backbiting, enables the formation of short-chain branches (SCBs) and is important in terms of overall polymerization kinetics<sup>[15]</sup> like conversion versus time, while the effect on the product properties such as crystallinity or density is only little. Intermolecular transfer to polymer reactions enable the formation of long-chain branches (LCBs), which have a huge impact on the product's rheological properties<sup>[9,16–18]</sup> and only little influence to the polymerization rate, simply because they occur less frequently. Both types of branches affect the topology of polymer molecules in terms of the compactness of the random coils in diluted solution. This aspect is typically studied with a focus on ethene homo- and copolymers or polysaccharides.<sup>[9,19–22]</sup> For characterizing the degree of branching in VDF/HFP (vinylidene fluoride/hexafluoropropene) copolymers, size-exclusion chromatography (SEC) with triple detection can be utilized. Unlike rheological analyses, this method allows for little sample quantities even below 1 mg. Further, unlike in NMR analyses high

B. Hosemann, Dr. M. Drache, Prof. S. Beuermann  
Clausthal University of Technology  
Institute of Technical Chemistry  
Arnold-Sommerfeld-Str. 6, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany  
E-mail: sabine.beuermann@tu-clausthal.de

branches cannot be considered in these analytical expressions. Nevertheless, most analytical methods dealing with long-chain branches are based on the work of Zimm and Stockmayer, who also derived a relation between the contraction factor  $g_s$  and the number of branches  $B$ , see Equations (1) and (2) for the case of trifunctional polymer molecules that are disperse toward the chain lengths of the fragments<sup>[33]</sup>

$$g_s = \frac{r_{g, \text{branched}}^2(M)}{r_{g, \text{linear}}^2(M)} \quad (1)$$

$$g_s = \frac{6}{B} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2+B}{B}} \right) \ln \left[ \frac{\sqrt{2+B} + \sqrt{B}}{\sqrt{2+B} - \sqrt{B}} \right] - 1 \quad (2)$$

with  $B$  being the number of trifunctional branches per molecule in systems being disperse with respect to branch lengths.

Due to the above-mentioned shortcomings for the calculation of  $r_g$  a nonlattice, self-avoiding, necklace-bead-model random walk in three dimensions was chosen. This approach requires much more computational power than the walk on lattices,<sup>[36]</sup> but as this problem is very well parallelized, the calculations are feasible. However, the approach described can only give a good agreement with experimental data as long as the measurements are performed at or close to  $\theta$  conditions. In terms of the Mark-Houwink-Sakurada equation ( $[\eta] = k \cdot M^a$ ) the  $a$ -value is between 0.50 and 0.55. As previously shown this prerequisite is fulfilled for the copolymers of interest in this contribution, if *N,N*-dimethylacetamide is used as SEC eluent.<sup>[37]</sup>

During the development of the simulation tool the prime objective was to keep the number of parameters as small as possible. Thus, only the diameter of the monomer beads in the polymer (here  $d_{\text{VDF}}$  and  $d_{\text{HFP}}$ ) and the minimum angle between three subsequent monomer units were chosen as parameters. Different types of monomers may have different diameters. In order to handle only a single size parameter, the ratio of diameters  $d_{\text{VDF}}/d_{\text{HFP}}$  was derived from an atomistic model.

### 2.3. Random Walk Algorithm

Monomers are represented by spheres of a certain diameter and those spheres are tangent to each other. The position of each sphere is randomly chosen in 3D space and the spheres may not overlap. After one initial monomer is deployed, all the following ones are added sequentially to be tangent to the previous monomer, but at a random position. The algorithm is depicted in Figure 1. The position is derived from two random numbers defining polar angle coordinates in relation to the two previous monomers. If that angle is below the specified minimum angle,

the addition is dismissed and a new position is tested. In case of equally sized monomers, the natural limit is 60°. In case that the chosen angles result in an overlap with one of the previous monomers, the addition is dismissed as well. In addition, a “fail counter” is increased. If that counter exceeds a defined threshold value, for instance because the chain end is trapped in a cavity, the monomer units of the current fragment are removed and the fragment is started again.

Each time the build-up of a fragment has to be restarted, a global fail counter is increased, since the current fragment might be trapped from the beginning. To avoid endless retrying, the build-up of the whole molecule is started from scratch when the global fail counter reaches the threshold. The values of the fragment-related and the global thresholds are set to  $10^4$  and  $10^3$ , respectively, which proved to be feasible: Beyond these values, no further monomer addition could be observed. This treatment is especially important for large, highly branched molecules. Since the computing time of queries for overlaps scales with the chain-length squared, it can be time consuming in case of large molecules ( $>10^6$  units). Therefore, a distance cut-off is used: all monomer units within a distance of 50 monomer diameters are remembered during the next 50 growth steps. After these 50 steps the surrounding monomer moieties are screened again. Whenever a new fragment is started, the neighborhood is screened as well because a new fragment might start anywhere.

In order to represent a short-chain branch, the monomer to be added is not put to the terminal position of the chain  $x$ , but to the pen-pen-ultimate position  $x-2$ , leaving an SCB of two monomer units. To feature long-chain branches, the branch is attached to an already built fragment at a randomly chosen position. When it comes to long-chain branching, two basic structures are possible.

- A three-armed branch is formed via the transfer to polymer reaction mentioned above and a subsequent propagation step or termination of the mid chain radical by a linear one.
- A four-armed structure can be formed via the termination of two mid chain radicals (formed by intermolecular transfer to polymer) or by a bifunctional cross linker.

As the total structure is built monomer by monomer, fragment by fragment, it is crucial to keep track of the exact positioning of each element. The structural information is given in the form of a connect table as shown in Table 1. Each of these fragments contains information on how many monomer units of which type are contained and how many SCBs exist. The connect types are illustrated in Figure 3.

The connection scheme can be quite complicated and disordered, thus, first an adjacency matrix



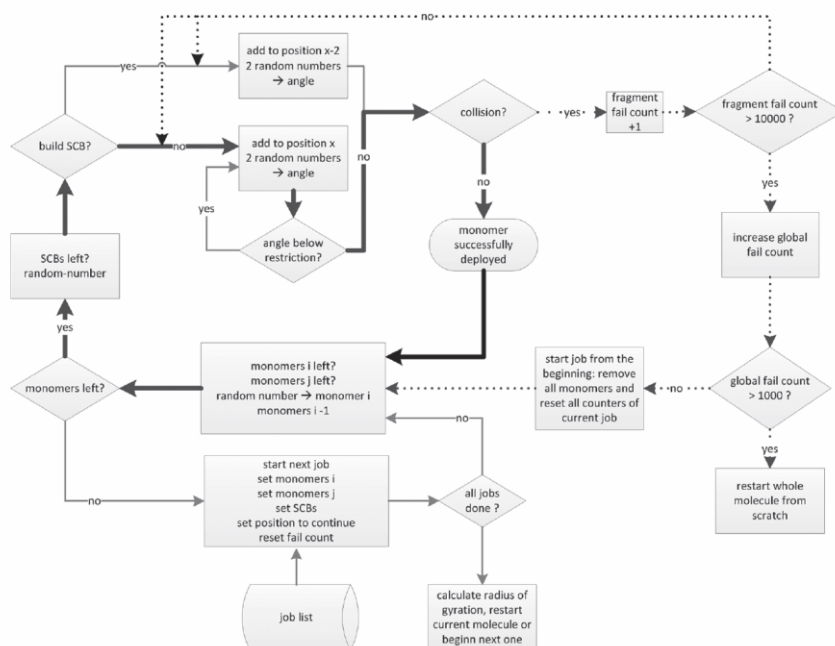


Figure 1. Process scheme for generating a polymer molecule with individual conformation. The main path is depicted in bold arrows. The handling of multiple fragments and SCBs is depicted in gray. The collision processing including the exit conditions are depicted in dotted arrows.

(see Figure 2) is generated to find one possible path of the building process. This ensures that the first monomer unit of every fragment can “dock” to an existing monomer unit. Starting from two separate coordinates followed by merging would require a predefined direction of growth and hence ruin the random nature of the process.

From this preprocessed scheme a list of jobs is generated and executed, where the formation of one fragment may be split into several jobs. An example can be seen in Table 2: beginning with fragment 0 and 10, the following

Table 1. Example of a connection scheme in accordance with Figure 2. Connect types are defined in Figure 3.

First fragment	Second fragment	Third fragment	Connect type	Comment
4	5	—	0	Combination
5	6	—	1	LCB type 1
6	7	—	0	Combination
7	2	9	4	Crosslink
8	3	—	0	Combination
7	8	—	1	LCB type 1

formation of fragment 1 is divided into the left side (Job 3) and the right side (Job 4).

Note that the information available from the kinetic Monte Carlo simulator mcPolymer does not include the exact position of branches within the corresponding fragments, so each time an LCB is processed, the exact position of the branch within one of the involved fragments is chosen at random. In case of connect type 3 (combination of two MCRs generated by transfer to polymer, see Figure 3d), the random position is chosen for both fragments involved.

In Figure 3, the formation of connect types 0–4 is depicted. Depending on the direction of growth, connect types may be realized in different ways. In Figure 3b, a random position in an existing fragment is chosen and the next fragment starts growing at that position. In Figure 3c, the random position is chosen within the new fragment. According to that random position the lengths of the left and right side are selected. Connects of type 3 are generated via combination of two MCRs (generated by transfer to polymer) and type 4 represents the connection via cross linker. The realization in this random walk simulator is the same for both connect types.

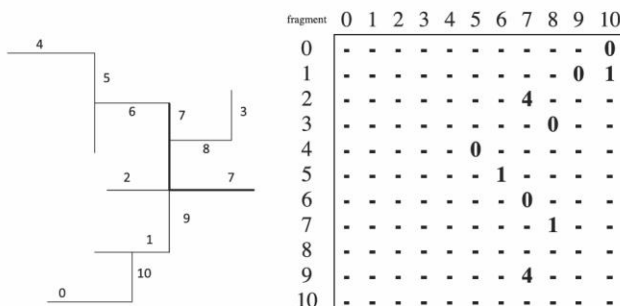


Figure 2. Exemplary connection scheme and corresponding adjacency matrix.

Every conformation calculated is one possible snapshot of the real molecule and in order to describe its structure, a large number of possible conformations have to be generated and averaged. For linear molecules, as described in literature for other types of random walks, it was found that the averaged radius of gyration converges after 100 runs.<sup>[38]</sup> In the system considered here the exact position of the branching points varies with every run. Therefore, the distribution of radii is broader and hence it takes more runs until the mean radius converges. Figure 4 shows an example for the converging  $r_g$  as a function of the number of simulations. Up to 500 runs have to be averaged for a stable mean radius of gyration as the connection scheme contains no information on the exact positions of branch points, which have to be chosen randomly. Therefore, the distribution of radii is broader and hence it takes more runs until the mean radius converges. Since the computational time is not critical, always 500 runs were averaged for one polymer molecule. The simulation time for 500 runs of the molecule treated in Figure 4 is in the range of 1000 s. Typical molecules treated require less effort, 500 runs for a molecule of  $4 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  take 20 s.

Table 2. Translation of fragments into jobs. This example refers to the scenario given in Figure 2.

Job	Begin fragment #0
Job 1	Start fragment #10 from last unit of fragment #0
Job 2	Start left end of fragment #1 from last unit of fragment #10
Job 3	Start right end of fragment #1 from first unit of fragment #1 (Job 3)
...	...
Job 9	Start fragment #8 at random position of fragment #7

For the build-up of a polymer molecule that contains  $m$  monomer units and  $b$  branches, at least  $2m + b$  random numbers are required for a single possible conformation. The random number generation is performed using the C++ implementation of the Mersenne Twister, which is widely used as a generator for technical pseudo random numbers<sup>[39]</sup> due to its performance.

## 2.4. Limitations

At every growth step it is checked, if the monomer to be deployed eventually collides with any other part of the molecule. If it does, a new position is chosen at random. If the chain end is trapped in a cavity of the already generated

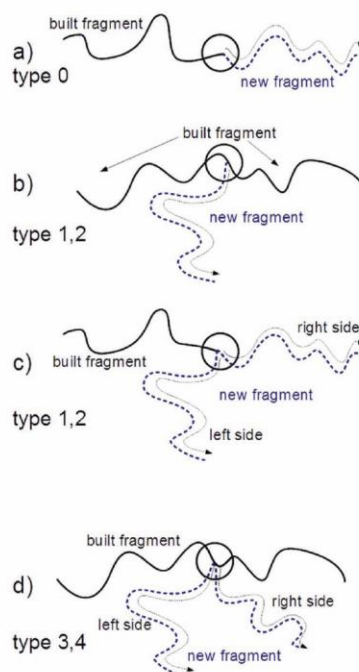


Figure 3. Connect types and resulting jobs; fragments can be added either in one or in two steps. Types 1–4, respectively, represent the same structure but differ in their history. Type 1 represents structures formed by propagation of a MCR and type 2 represents structures formed by a direct termination by combination of a MCR. Type 3 is used for crosslinkers and type 4 represents the termination by combination of two MCRs.

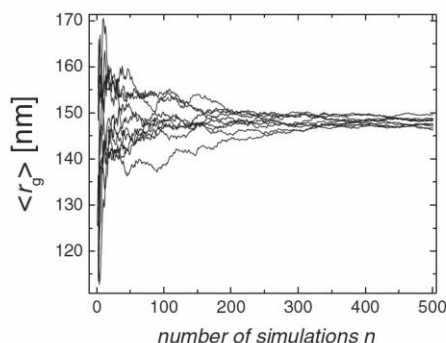


Figure 4. Convergence of the radius of gyration for a highly branched molecule: 667 branches and 34 830 monomer units leading to a mass of  $2.89 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ . The calculation of 500 conformations was repeated ten times to depict the range of iterations necessary to reach a stable mean value. ( $r_g$ ) refers to the regular average of  $n$  radii calculated.

part of the molecule, the build-up of the molecule is started from scratch. The probability of this event increases with the number of monomers and especially with the number of branches. The experimental conditions and the system chosen are associated with a branching density that may still be handled. The calculation of radii for molecules with  $5 \times 10^4$  monomer units, up to 200 LCBs and a high density of SCBs proved to be feasible.

The structural information from the kinetic Monte Carlo simulator mcPolymer contains a connection scheme on the fragment level. For free radical polymerization, this approach is perfectly legitimate because the transfer to polymer may happen at every position with equal probability. By determining the exact position of the connect within the random walk instead of within the kinetic simulation, a broader range of conformations is sampled in the random walk, and hence a smaller ensemble of polymers is sufficient. As soon as it comes to reversible-deactivation radical polymerization or even gradient copolymers, another approach might be required.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Parametrization of VDF/HFP Copolymers

The two parameters used in the random walk approach presented here are the diameters of the beads and the minimum angle between three subsequent beads. In the case of copolymerizations both monomers (here VDF and HFP) have to be considered in order to describe different compositions. Without any restriction, the minimum angle is  $60^\circ$ , if all spheres have the same size, which corresponds

to the maximum deflection possible without overlap (see the sum of angles in a triangle). In order to describe the polymer's stiffness, a minimum angle  $>60^\circ$  may be set as a parameter that influences the polymer conformation. The diameter resulting from the parametrization is in the same order of magnitude as the equivalent spherical diameter of the monomers in the polymer chain. It should be noted that this parameter is rather a positioning aid than a measureable or computable quantity.

For the description and parametrization of the VDF/HFP copolymer system, conformational data were available on the basis of Mark-Houwink plots for a certain range of copolymer compositions. Utilizing the Flory-Fox and Pitsyn-Eisner equations (Equations (3)–(5)), it is possible to calculate RMS conformation plots from the Mark-Houwink plots for linear polymers. The samples used to derive these data were obtained from pulse laser induced polymerization by Siegmann<sup>[37,40]</sup> at room temperature, where branching does not occur to a significant extent. Thus, the polymers are considered to be linear, which is crucial for Equations (3) and (4) to be applicable. The radius of gyration is calculated according to Equation (3)

$$r_g = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{[\eta] \cdot M}{\phi}\right)^{1/3} \quad (3)$$

With  $\phi$  being

$$\phi = 2.55 \times 10^{23} \cdot (1 - 2.63 \cdot \epsilon + 2.86 \cdot \epsilon^3) \quad (4)$$

And, finally,  $\epsilon$  being

$$\epsilon = \frac{2a-1}{3} \quad (5)$$

where “ $a$ ” is the exponent  $a$  in the Mark-Houwink equation.

In total seven samples with copolymer compositions  $F_{\text{HFP}}$  of 0, 0.068, 0.107, 0.132, 0.177, 0.225, and 0.299 were investigated. Siegmann et al. used a statistical method to select the five most consistent plots for each composition.<sup>[37]</sup> This data set leads to a total of 35 Mark-Houwink plots and is used as input for fitting.

Each plot (Figure 5) consists of  $\approx 500$  data points. For the data points selected, the associated radii were calculated according to Equations (3)–(5). From the molar mass at a given composition, the number of VDF and HFP monomers was calculated and forwarded to the random walk simulator. In total the radii of 293 polymer molecules are compared to experimental data. The best parameters for both diameters and the angle were determined by the following fitting procedure. In order to run the parametrization with only two parameters, a defined ratio of the diameters of both monomers was used. It was derived from



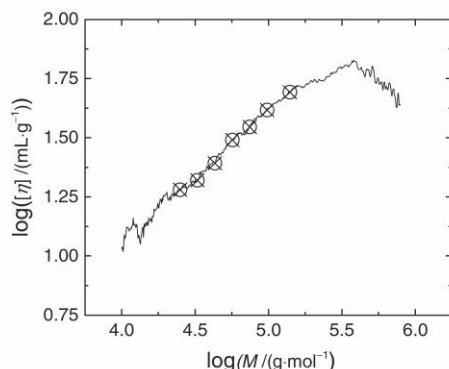


Figure 5. Example for the selection of data points (marked points) for a single experimental Mark-Houwink plot.

the ratio of diameters calculated from the accessible surface volumes of monomers in poly(vinylidene fluoride) and poly(hexafluoropropene). The method was first developed by Lee and Richards<sup>[41]</sup> and elaborated by Connolly.<sup>[42]</sup> The commercial software suite "ChemOffice" by Perkin Elmer was used. As a result the diameter of a HFP monomer in a polymer chain is 1.18 times the diameter of a VDF monomer.

The two parameters were fitted using a slightly modified version of the Metropolis-Hastings Algorithm,<sup>[43]</sup> in order to quickly find the global minimum. After one set of parameters is set by random, the radii of all 293 molecules are calculated, the result is compared to the experimental data and a sum of squared errors is calculated. If this error sum  $\Sigma \text{diff}^2$  is lower than the previous one, the new parameters are applied. In case the error sum increased, the new set might still be applied, if it fulfills the Hastings criterion:<sup>[44]</sup> if the ratio of the squared error

sums of the current parameters to the new ones is larger than a random number between 0 and 1, the new set is applied, in order to be able to "climb" out of local minima. The modification to the original algorithm occurs within the generation of new random parameters. Originally, the generation of a new set of parameters is independent of the last parameters determined. In this work, the deviation between the current and the new set of parameters is weighted by a Gaussian probability density function. Thus, the standard deviation  $\sigma$  may be used as a measure for the degree of parameter change.

The procedure of parameter mutation, radius calculation and squared error summation was repeated  $10^4$  times. As a result Figure 6 was gained, where the squared error sum is plotted as a function of both parameters. The lines in the magnification on the right represent single steps of the Markov Chain. As expected from geometric considerations, the parameters for the diameter and the minimum angle restriction are coupled. This finding is not surprising as both parameters shift the relative position of the monomers in a chain in a similar manner. However, still a minimum was found at an angle of  $71^\circ$  and a VDF diameter of 2.07 nm. Again, this value has no direct physical meaning and is rather a positioning aid. Figure 7 shows the very good agreement between experimental data and simulated data obtained with the above mentioned parameters.

All calculations were performed on a compute cluster (Transtec CALLEO, 2xIntel Xeon E5-2670 CPUs,  $2 \times 8$  cores at 2.6 GHz with 256 GB random access memory (RAM)) and took about one week. The described procedure can be applied to any (co)polymer system, if conformational data are available.

### 3.2. Application

The parameters determined were used to calculate a conformation plot ( $r_G$  vs  $M$ ) with input data from the kinetic

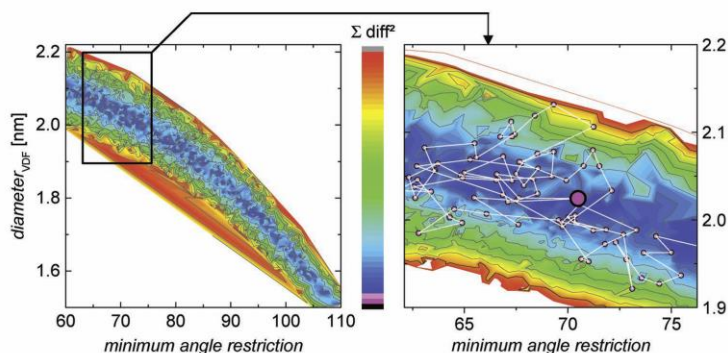


Figure 6. Correlation of the two fitted parameters and the corresponding errors.

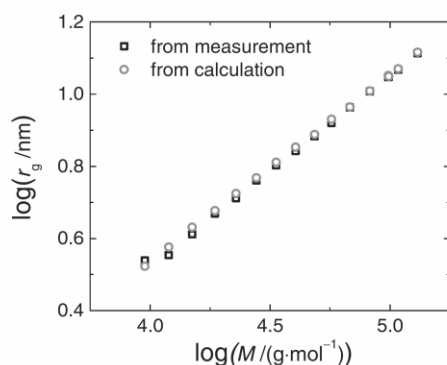


Figure 7. Experimental and simulated data for  $r_g$  using the parameters determined.

Monte Carlo simulator mcPolymer. The kinetic model used describes the free radical polymerization of VDF and HFP with small amounts of BDFE as a promoter for branching, and is therefore, a terpolymerization, which is formulated as a pen-ultimate unit model. In addition to intramolecular transfer to polymer, intermolecular transfer is considered. The latter reaction may cleave the carbon-hydrogen bonds in VDF units or carbon-bromine bonds in BDFE units within the polymer. While the scission of a single C–H bond from a VDF unit is quite slow, the number of VDF units is high. On the other hand the scission of C–Br bonds is fast, but there are only few BDFE units available. As termination is considered to occur only by combination, all branches are a result from transfer reactions. The simulated reaction time is 3.75 h and the control volume<sup>[24]</sup>  $V_c = 5 \times 10^{-14}$  L. At the conditions used 150 million polymer molecules are formed following the molar mass distribution shown in Figure 8 (full line). The kinetic simulation discussed will be described elsewhere.

When the random walk parameters found are used to calculate a conformation plot from input data of mcPolymer, the situation differs from the one during the fit presented above. A huge amount of “virtual” polymer molecules is available, obeying a molar mass distribution, see Figure 8. Due to repeated transfer reactions with subsequent growth by propagation or combination, highly branched molecules are preferentially located in the high molar mass range. Hence, the slope of the resulting conformation plot is decreasing with molar mass, as shown in Figure 9.

The kinetic simulations yield polymer, which contains a very high number of short polymer chains, whilst the most interesting, high molar mass and highly branched fraction might contain only few molecules. The random walk runs per molecule are adjusted accordingly: in highly occupied fractions, only 10 runs per molecule are

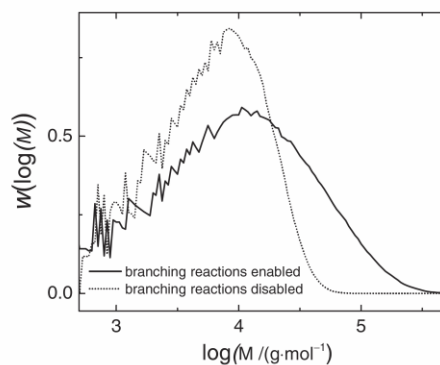


Figure 8. Molar mass distributions generated from simulations with branching reactions enabled (full line) and disabled (dotted line). The noisiness on the left hand side is due to the relative little number of  $5 \times 10^9$  monomer molecules used for the kinetic Monte Carlo simulation.

performed, but the results from 10 000 molecules are averaged. Polymers from little occupied fractions, on the other hand, undergo up to 500 runs per molecule in case of a single large molecule. Figure 4 shows the exemplary convergence behavior for such a molecule.

With increasing complexity of the branched polymers in terms of the degree of polymerization and branching density, the computational time is tending to grow drastically. The plot of linear polymer chains in Figure 9 was computed within 3 min, while the calculation of the plot of branched polymer chains took an average of 37 min CPU time at each of the 96 CPUs.

If Equations (1) and (2) are applied to the data from Figure 9 the number of branches per chain is obtained

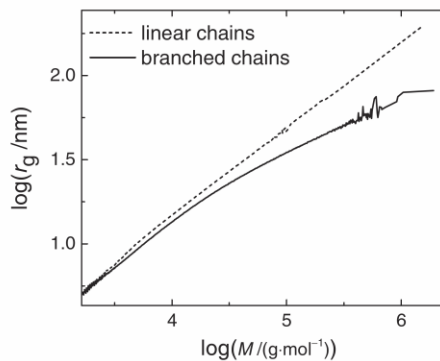


Figure 9. Comparison of calculated  $r_g$  values for linear and branched polymers. The noise at the edges is due to the low population in these areas, as shown in Figure 8.

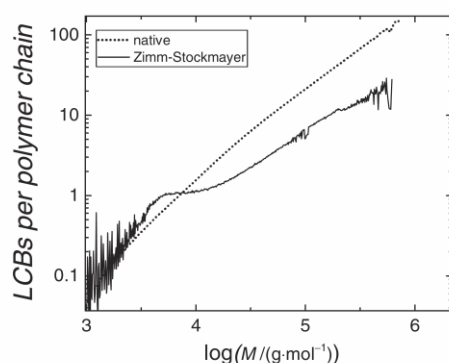


Figure 10. Comparison of the quantity LCBs per chain directly generated by a kinetic Monte Carlo simulation (dotted line) with data obtained after applying the random walk methodology of this work to the polymer structure data of the very same kMC simulation and use of Equations (1) and (2) for the calculation of the number of LCBs per chain (full line). For further details refer to the text.

and may be compared to the native information available from the kinetic Monte Carlo simulation. The comparison is shown in Figure 10.

In the kMC simulation every intermolecular transfer to polymer reaction followed by either propagation or termination is counted as a long-chain branch. Due to the depletion of the VDF monomer during the reaction, the mean fragment length of newly built polymers is decreasing. On the other hand, the mass of dead polymer and therefore the rate of intermolecular transfer to polymer events are increasing. This leads to increasingly shorter mean fragment lengths and therefore shorter “long”-chain branches in the course of the reaction—causing the deviation visible in Figure 10.

When the according polymer topology data are used for the random walk, the formal distinction between SCBs and LCBs does not matter anymore and every side chain has an impact on the compactness of the polymer coil according to its length.

The knowledge about the ratio of LCBs that are “visible” according to the Zimm–Stockmayer formalism and those that are too short is important when it comes to the estimation of kinetic coefficients on the basis of experimental data. For instance, an NMR analysis might give the total number of branches. Even the distinction between short- and long-side chains is possible, as shown by Twum et al.<sup>[45]</sup> Utilizing diffusion ordered spectroscopy (DOSY) measurements, the diffusion coefficients of LCB and SCB chain-ends can be measured separately and the amount of end groups can be quantified. However, if the kinetic coefficients for intermolecular and intramolecular

transfer to polymer are fitted on the basis of these results, there is a risk of overestimating the coefficient for intramolecular transfer while underestimating the intermolecular transfer to polymer because side chains that emerged from the latter are short and therefore mistaken for SCBs. In the application of parameter fitting, the procedures shown help to estimate the fraction of short branches which were not formed via backbiting but via intermolecular transfer to polymer. The kinetic coefficients for both reactions can be fitted accordingly.

#### 4. Conclusions

A nonlattice, self-avoiding necklace-bead random walk simulator was developed, which allows for the calculation of the radii of gyration of polymers obtained via kinetic Monte Carlo simulations. The calculation of  $r_g$  requires three parameters: The ratio of diameters  $d_{\text{HFP}}/d_{\text{VDF}}$  of the monomer units in the polymer chains was estimated from the equivalent sphere volume of the Connolly surfaces, thus, two coupled parameters remain. The diameter of VDF monomers  $d_{\text{VDF}} = 2.07$  nm and the minimum angle restriction whilst the deployment of new monomers of  $\alpha = 71^\circ$  were obtained via fitting to experimental data provided in the form of the Mark–Houwink–Sakurada plot.

The nonlattice, self-avoiding, 3D necklace-bead approach using monomers as smallest unit proved to be sensitive toward short- and long-chain branching. The calibrated random walk is capable of describing experimental RMS conformation plots of branched polymers. In order to compare  $r_g$  data from simulation and experiments, the SEC measurements have to be carried out close to  $\theta$  conditions.

Since the parametrization is performed quickly and in case of a homopolymer only data from one single MALLS measurement is required, the presented method is expected to be easily applicable to other polymers. In case of copolymers of different compositions, several MALLS measurements are necessary. Whenever the allocation of short and long chains to kinetic coefficients of intermolecular and intramolecular transfer to polymer is required, the method described helps to obtain deeper insights.

**Acknowledgements:** Computational infrastructure was kindly provided by the computing center of Clausthal University of Technology. Support on system administration by Frank Ebeling is gratefully acknowledged.

Received: July 26, 2016; Revised: August 12, 2016;  
Published online: October 10, 2016; DOI: 10.1002/mats.201600067

**Keywords:** branched polymers; conformational analysis; kinetics (polym.); Monte Carlo simulation; random walk

- [1] G. Lopez, C. Gao, L. Li, F. J. Wyzgoski, A. Thenappan, P. L. Rinaldi, B. Ameduri, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3790.
- [2] P. H. M. Van Steenberge, B. Verbraeken, M.-F. Reyniers, R. Hoogenboom, D. R. D'hooge, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7765.
- [3] D. R. D'hooge, P. H. M. Van Steenberge, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *58*, 59.
- [4] O. Monyatsi, A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **2014**, *47*, 8145.
- [5] D. Meimaroglou, C. Kiparissides, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5820.
- [6] I. Kryven, P. D. Iedema, *Macromol. Theory Simul.* **2013**, *22*, 89.
- [7] D. Meimaroglou, A. Krallis, V. Saliakas, C. Kiparissides, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2224.
- [8] D. Bonchev, E. J. Markel, A. H. Dekmezian, *Polymer* **2002**, *43*, 203.
- [9] D. Yan, W.-J. Wang, S. Zhu, *Polymer* **1999**, *40*, 1737.
- [10] L. Hedhli, N. Mekhilef, S. Moyses, R. H. Lewis, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2011.
- [11] M. Buback, P. Hesse, I. Lacik, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2049.
- [12] T. Junkers, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7585.
- [13] J. Barth, W. Meiser, M. Buback, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1339.
- [14] R. X. E. Willemse, A. M. van Herk, E. Panchenko, T. Junkers, M. Buback, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5098.
- [15] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, M. Buback, P. Hesse, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8631.
- [16] D. Auhl, J. Stange, H. Münstedt, B. Krause, D. Voigt, A. Lederer, U. Lappan, K. Lunkwitz, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9465.
- [17] B. H. Bersted, J. D. Slee, C. A. Richter, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 1001.
- [18] M. Härth, J. Kaschta, D. W. Schubert, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4471.
- [19] E. E. Drott, R. A. Mendelson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Phys.* **1970**, *8*, 1373.
- [20] N. Yaghini, P. D. Iedema, *Polymer* **2015**, *59*, 166.
- [21] M. Gaborieau, P. Castignolles, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *399*, 1413.
- [22] E. F. McCord, W. H. Shaw, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **1997**, *30*, 246.
- [23] S. Podzimek, T. Vlcek, C. Johann, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 1588.
- [24] D. T. Gillespie, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2340.
- [25] P. H. M. Van Steenberge, D. R. D'hooge, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *110*, 185.
- [26] H. Gao, L. H. Oakley, I. A. Konstantinov, S. G. Arturo, L. J. Broadbelt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 11975.
- [27] K. A. Payne, D. R. D'hooge, P. H. M. Van Steenberge, M.-F. Reyniers, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson, G. B. Marin, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3828.
- [28] M. Drache, B. Hosemann, T. Laba, S. Beuermann, *Macromol. Theory Simul.* **2015**, *24*, 301.
- [29] M. Drache, G. Drache, *Polymers* **2012**, *4*, 1416.
- [30] R. A. Hutchinson, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 144.
- [31] M. A. Parsa, I. Kozhan, M. Wulkow, R. A. Hutchinson, *Macromol. Theory Simul.* **2014**, *23*, 207.
- [32] D. Eckes, M. Busch, *Macromol. Symp.* **2016**, *360*, 23.
- [33] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1301.
- [34] L. Zhu, X. Wang, J. Li, Y. Wang, *Macromol. Theory Simul.* **2016**, *25*, 482.
- [35] D. Bonchev, E. J. Markel, A. H. Dekmezian, *Polymer* **2002**, *43*, 203.
- [36] K. Kremer, K. Binder, *Comput. Phys. Rep.* **1988**, *7*, 259.
- [37] R. Siegmann, M. Drache, S. Beuermann, *J. Fluorine Chem.* **2014**, *159*, 48.
- [38] I. Teraoka, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, Wiley, New York **2002**.
- [39] M. Matsumoto, T. Nishimura, *ACM Trans. Model. Comput. Simul.* **1998**, *8*, 3.
- [40] R. Siegmann, E. Möller, S. Beuermann, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1208.
- [41] B. Lee, F. M. Richards, *J. Mol. Biol.* **1971**, *55*, 379.
- [42] M. L. Connolly, *J. Mol. Graphics* **1993**, *11*, 139.
- [43] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- [44] *Handbook of Markov Chain Monte Carlo*, (Eds: S. Brooks, A. Gelman, G. Jones, X.-L. Meng), Chapman & Hall, Boca Raton **2011**.
- [45] E. B. Twum, E. F. McCord, D. F. Lyons, P. A. Fox, P. L. Rinaldi, *Eur. Polym. J.* **2014**, *51*, 136.



## Advanced Kinetic Parameter Fit Applied to Radical Copolymerizations

Benjamin Hosemann,\* Marco Drache,\* Sabine Beuermann

**Summary:** The approach used for fitting kinetic coefficients to experimental polymerization data is of minor importance as long as the simulation of the quantities to be compared is sufficiently fast. Whenever the simulation is slowed down, for example due to transfer to polymer reactions involved, the fit has to be performed using as few iteration steps as possible. In this work, the simulation aims for the relation between branching and radius of gyration, therefore the kinetic simulation is coupled with a random walk approach, enlarging the computational demands further. A Markov Chain fit is used, enabling an optimal usage of the resources.

**Keywords:** computer modeling; kinetics (polym.); Monte Carlo simulation

### Introduction

Fitting of kinetic coefficients to experimental data is common practice in polymer reaction engineering. If the simulation of the quantities to be compared with experimental data is performed quickly, one usually does not care too much about the algorithm. Mostly, this is the case for quantities easily accessible using the method of moments, e.g., monomer conversion, number and weight averages of molar mass ( $M_n$  and  $M_w$ ). Further, the calculation of molar mass distributions or predictions of monomer sequences are possible using the method of moments.<sup>[1–6]</sup>

Even molar mass distributions calculated by the Galerkin h-p-method are typically computed quite fast.<sup>[7,8]</sup> When the ordinary differential equation (ODE) system is disturbed, for instance by abrupt change of primary radical concentration in a simulation of pulse laser induced polymerizations or by long chain branching

(LCB) reactions, the computational time rises up to several hours or even days. A similar amount of time is required when a full kinetic Monte Carlo simulation of a complex kinetic model is computed, as considered in this work.

The system investigated is the ternary copolymerization of hexafluoropropene (HFP), vinylidene fluoride (VDF) and traces of 2-bromo-1,1-difluoroethylene (BDFE). The latter is added to control and enhance the amount of LCBs. Due to intramolecular transfer to polymer (back-biting), short-chain branches are formed as well. Experiments were carried out in supercritical CO<sub>2</sub> at 1500 bar in order to keep the polymer in solution, and the concentrations of both VDF and HFP were measured in-line using FT-NIR. The produced polymer was analyzed using size exclusion chromatography (SEC) with multi angle laser light scattering (MALLS) and on-line viscosity detection<sup>[9]</sup> to determine the degree of long chain branching. This is performed according to Zimm and Stockmayer,<sup>[10]</sup> where radii of gyration of a branched sample are compared to linear ones and the ratio of radii leads to the number of branches per molecule. The data acquired is concentration vs. time profiles,

Institute of Technical Chemistry, Clausthal University of Technology, Arnold-Sommerfeld-Straße 4, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany  
E-mail: benjamin.hosemann@tu-clausthal.de, marco.drache@tu-clausthal.de

molar mass distributions and the conformation plots from the viscosity and MALLS detectors, where a measure for a reciprocal density is plotted double logarithmically against the molar mass.

This work aims for the parametrization of a whole kinetic model with a focus on long and short chain branching reactions, so the kinetic coefficients of both inter- and intramolecular transfer to polymer are of interest. The experimental results from SEC-MALLS may give the number of long chain branches for each slice of the elugram. On the basis of these numbers, the coefficient for the transfer to polymer reaction is estimated.

Within the experiments performed, it became evident that a big amount of transfer to polymer events led to rather short branches of 2–5 monomer units. These branches are not counted as long chain branches by the formalism of Zimm and Stockmayer during evaluation of experimental data.

This uncertainty in the assignment of LCBs, SCBs, inter- and intramolecular transfer to polymer has to be considered when experimental and simulated branching data is compared and that is why the analytical expression for  $r_g$  in dependency of the number of monomers and number of long chain branches, presented by Zimm and Stockmayer in the same work,<sup>[10]</sup> is misleading in this particular case.

In order to describe all experimental results a kinetic Monte Carlo (kMC) simulation is performed, providing molar mass distributions (MMDs), concentration/time profiles for the reactions simulated and data on the topography of the virtual molecules generated. In a second step, this data is fed into a random walk simulator in order to calculate  $\log(r_g)$  vs.  $\log(M)$  conformation plots, which are subsequently compared to experimental data. Following this approach the problem of correct assignment of SCBs and LCBs is avoided. The SEC-MALLS measurement also gives MMDs of the polymer and the inline FT-IR measurement gives access to the concentration/time course during the

reaction. All three measures are used to compare experimental and simulated data in the parameter fit.

## Methods and Model

The kinetic Monte Carlo simulator mcPolymer<sup>[11,12]</sup> is using the algorithm suggested by Gillespie in 1977.<sup>[13]</sup> The polymer structures generated via simulation are used to calculate conformation plots using a random walk in a 3-dimensional, non-lattice, self-avoiding necklace-bead model. The kinetic model developed contains 129 reactions and 63 coefficients that lead to 80 kinetic parameters due to the consideration of temperature and pressure dependencies. Twelve of these 80 kinetic parameters are either completely unknown or have some degree of uncertainty. Running this model in a full kMC simulation is associated with a large demand for memory, while due to the nature of the algorithm, only one CPU core is used. On the other hand the polymer data is processed in the random walk simulator, which only requires a negligible amount of memory. However, large numbers of virtual polymer molecules have to be processed, because for every polymer molecule the specific composition, chain length, and branching scheme is available and affects the result. When the mean radius of gyration for a certain molar mass range is calculated, different molecules might have different properties and therefore lots of molecules have to be considered to get a representative radius of gyration. For this reason the CPU time needed is high. Each polymer molecule is processed consecutively and with ca.  $10^8$  molecules available, a representative subset can be generated and easily calculated in parallel.

The computational resources available are the following:

The Compute Cloud Transtec CALLEO, two times Intel Xeon E5-2670 CPUs,  $2 \times 8$  cores at 2.6 GHz with 256 GB RAM (252 available), hereafter referred to as “big nodes”, and four times Intel Xeon E5-2620,  $2 \times 8$  cores at 2.2 GHz with 64 GB

RAM (60 available). Additionally, one dedicated compute server (2 times 8 CPU cores) and one former workstation (4 CPU cores) were added to the resources.

The biggest limitation is the memory requirement of this particular kMC simulation and that is directly proportional to the number of molecules,  $n_{\text{sx}}$ , involved in the simulation (monomers, initiator, CTA, etc) used at the beginning of the simulation. Commonly, that number is expressed as a volume  $V$  according to eq. 1.

$$V = \frac{n_{\text{sx}}}{N_A \sum_{i=1}^N [S_i]_0} \quad (1)$$

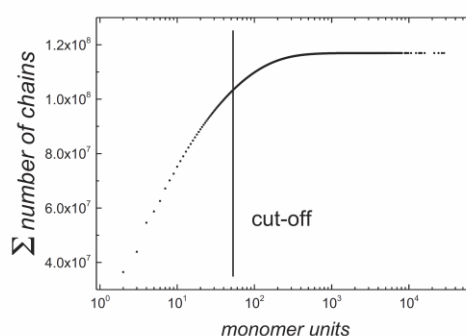
with  $N_A$  being the Avogadro number.  $N$  is the number of species involved and  $[S_i]_0$  is the initial concentration of the species  $i$ .

$n_{\text{sx}}$  has to be chosen sufficiently high in order to guarantee that enough representatives of growing species are existing throughout the reaction in order to handle the termination reactions correctly. In the worst case only one propagating molecule would be left and hence termination fails, giving incorrect results. On the other hand,  $n_{\text{sx}}$  has to be chosen low enough to keep the memory usage minimal. Hence, a usable number has to be carefully considered for every system simulated. In order to determine a feasible value for  $n_{\text{sx}}$ , a series of simulations was performed using different kinetic parameters. It was started with  $n_{\text{sx}} = 10^{11}$  and stepwise decreased until a change in  $M_n$ ,  $M_w$ , or the resulting radii of gyration  $r_g$  was found with  $n_{\text{sx}} = 10^9$ . Finally a number of  $5 \cdot 10^9$  was applied to keep a buffer. With this number, a maximum memory requirement of 2–45 GB is observed, depending on the number of polymer molecules generated during the simulation. The latter is determined by the kinetic parameters employed. Therefore, only four experiments were chosen as reference. Thus, one set of parameters is tested against four sets of experimental data using four kMC simulations that can be run in parallel. When the kinetic simulation is finished, a representative amount of the generated polymer data is

saved to the disk and fed into the random walk simulator. Each random walk performed provides a snapshot of the molecule at  $\theta$ -conditions, consequently each molecule has to be calculated several times until the mean radius of gyration converges. Details on the random walk are published elsewhere.<sup>[14]</sup>

Depending on the chain length, a different fraction of polymer molecules is saved. In Figure 1, the *sum of the numbers of polymer molecules* is plotted against the *monomer units per molecule*. At the given reaction conditions most molecules are short. Because experimental data from MALLS is not available for molecules with less than 50 monomer units, these molecules are not exported, which is indicated by the cut-off mark in Figure 1.

In order to run the random walks of the remaining molecules effectively in parallel, the computational effort in dependence of the chain length has to be considered; It scales with the chain length squared and the sum of SCBs and LCBs squared. In practice, molecules up to  $10^3$  monomer units are calculated instantaneously and molecules ranging from  $10^4$  to  $10^6$  monomer units need significantly longer for processing. In contrast, much less molecules are available in this molar mass range, expressed by the low slope on the high molar mass side in Figure 1. According to the number of polymers available and the



**Figure 1.**

Sum of the number of chains plotted against the number of monomer units; Molecules below the cut-off are not considered in the random walk in order to save resources.

**Table 1.** Kinetic parameters fitted in the corresponding ranges given by the minimal and maximal values and the according boundary conditions.

Parameter	Min	Max	Boundary condition	Description of the coefficients
$E_A$ $k_t$ /(kJ · mol <sup>-1</sup> )	3.0	8.0	$10^6 < k_{t,lin} < 10^{12}$ at 80 °C	$k_t$ : termination of linear chains, MCRs and both
$A_0$ $k_t$ linear-linear/(L · mol <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	$1.0 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^{12}$	$> k_t$ linear-MCR	
$A_0$ $k_t$ linear-MCR/(L · mol <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	$1.0 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^{11}$	$> k_t$ MCR-MCR	
$A_0$ $k_t$ MCR-MCR/(L · mol <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	$1.0 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^{10}$		
$A_0$ $k_p$ MCR-VDF/(L · mol <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	$1.0 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^8$	$10.0 < k_{p,MCR,VDF} < 20.0$	$k_{p,MCR,VDF}$ : addition of VDF monomers to MCRs
$E_A$ $k_{bb}$ /(kJ · mol <sup>-1</sup> )	20.0	40.0		$k_{bb}$ : backbiting. $k_{p,vvw}$ : VDF addition of a chain end having VDF as the ultimate- and pen-ultimate unit.
$A_0$ $k_{bb}/s^{-1}$	$1.0 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^{15}$	$k_{bb} < k_{p,vvw}/10$	$k_{trp,vdf}$ : intermolecular transfer to polymer hitting a VDF unit in the dead polymer
$E_A$ $k_{trp,vdf}$ /(kJ · mol <sup>-1</sup> )	20.0	60.0		$k_{trp,BDFE}$ : intermolecular transfer to polymer hitting a BDFE unit in the dead polymer
$A_0$ $k_{trp,vdf}$ /(L · mol <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	$1.0 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^{10}$		
$E_A$ $k_{trp,BDFE}$ /(kJ · mol <sup>-1</sup> )	40.0	60.0		
$A_0$ $k_{trp,BDFE}$ /(L · mol <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	$1.0 \cdot 10^9$	$1.0 \cdot 10^{12}$		
$E_A$ $k_{trp,BDFE}$ /(kJ · mol <sup>-1</sup> )	30.0	60.0		

computational effort necessary, the number of runs per molecule has to be adjusted. In highly occupied fractions, only 10 runs per molecule are performed, but the results from  $10^4$  molecules are averaged. Polymers from little occupied fractions on the other hand, undergo up to 500 runs per molecule.

All molecules above the cut-off are classed into a grid on the  $\log(M)$  axis with  $\Delta\log(M) = 0.05$ . For every slice, a maximum of  $10^4$  molecules is exported and the resulting radii of gyration are averaged. If the slice is fully occupied, every molecule is only sampled 20 times. The resulting  $r_g$  of a single molecule will not converge to a stable value after 20 samples, but after averaging over  $10^4$  molecules, a stable result is ensured.

With decreasing occupation of the slices, the number of runs per molecule is increased to a maximum of 500 runs per molecule for one single molecule in one slice. The radii of gyration can now be calculated in parallel and compared with experimental results.

## Fitting Algorithms

With the methods described (i) kinetic Monte Carlo Simulations to get MMDs,  $c_{VDF}(t)$  and molecule graphs and (ii) the random walk to calculate  $r_g(M)$  from the molecule graphs the number of feasible fitting algorithms is relatively limited. In general, an evolutionary algorithm<sup>[15]</sup> seems a good choice for a 12-dimensional fit. Evolutionary or genetic algorithms are stochastic, iterative procedures for determining best fitting solutions. Artificial entities are characterized by their “chromosomes”, representing the individual parameters. Each chromosome is expressed by a range of numbers, e.g., 1–1024, which can be translated into the value of a single parameter. At the beginning the parameters of the fit are defined: A number of these entities, a mutation rate and an evolutionary pressure are defined. The genome of the first generation of individuals is, e.g., defined



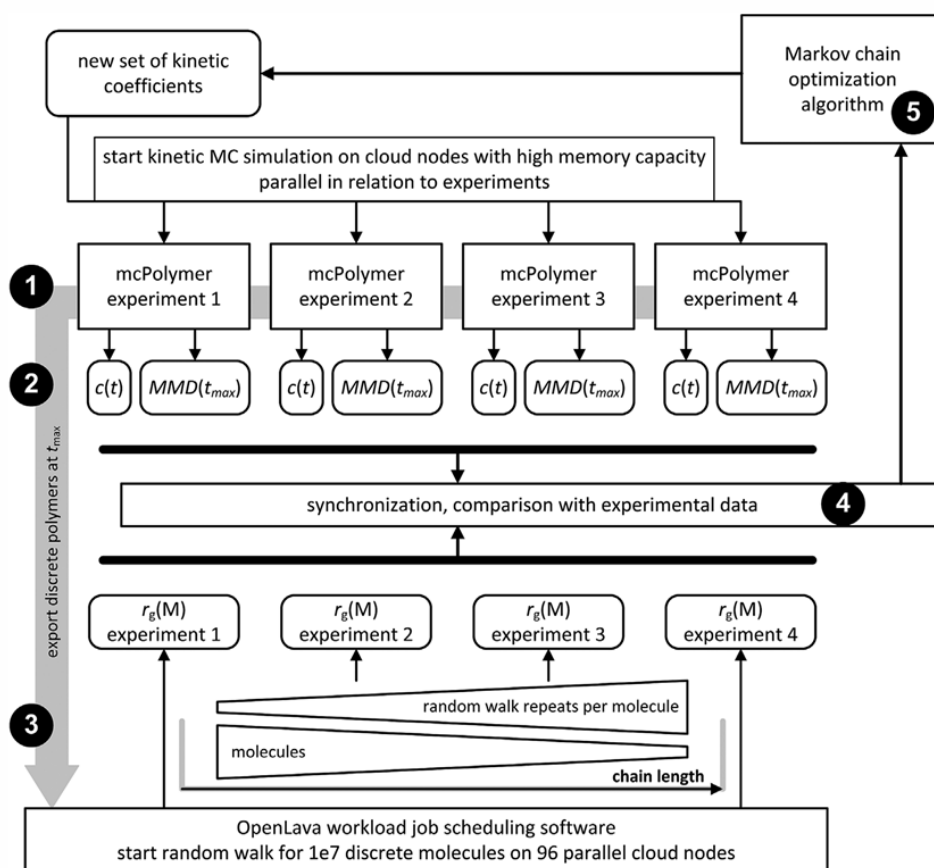


Figure 2.

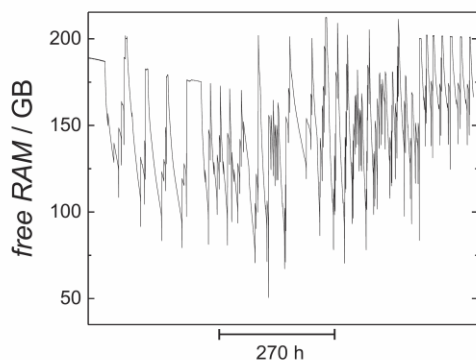
Overview of the fitting procedure. For details the reader is referred to the text.

randomly. The second generation is defined by an amount of mutation and as a result from crossbreeding. The new sets of parameters gained are used in the simulation and the simulation results represent a “fitness”. According to that fitness, the parameter sets are either favored or disfavored for reproduction. The fitness is expressed as a sum of squared errors  $\vec{\alpha}$ , which is denoted as a vector that contains every compared data point’s squared error, e.g. the squared deviation of the monomer concentration at  $t = 5\text{ s}$ ,  $t = 10\text{ s}$ ,  $\dots$ ,  $t_{\text{end}}$ . This approach was used by R. Siegmann *et al.* for the determination of  $k_p$  values in a pen-ultimate copolymerization model of VDF and HFP.<sup>[16]</sup>

The problem, however, is that a large population size is needed and every set of parameters (each individual) has to be

checked against four sets of experimental data, requiring four kMC simulations. As mentioned, not every set of parameters ends up with a memory requirement of 40 GB, and even if so, the mcPolymer framework includes mechanisms to pause single simulations if the memory limit seems to be reached soon. But once the limit is reached and some simulation instances are paused, the time needed for one generation is simply too high.

Another widely used stochastic, iterative method is the Markov chain fit, or Markov Chain Monte Carlo (MCMC), with the Metropolis Hastings algorithm<sup>[17]</sup> as a well-known representative. Here, two sets of parameters are compared, representing a current and a test state. The current state is a set of parameters with a known  $\vec{\alpha}$ . The set of parameters is then randomly changed to



**Figure 3.**  
Memory usage on one of the “big nodes”.

generate a test state and the corresponding  $\bar{\alpha}$  of that state is calculated via the simulation. If  $\bar{\alpha}$  decreased, the new set is accepted and now considered the current set. In case  $\bar{\alpha}$  increased, the new set still has the chance of being accepted, if it fulfills the so-called Hastings criterion: The relative increase of  $\bar{\alpha}$  is normalized to a value from 0 to 1, if a random number in that range is lower than the relative increase, the Hastings criterion is fulfilled. This approach assures that the Markov Chain can “climb” out of local minima.

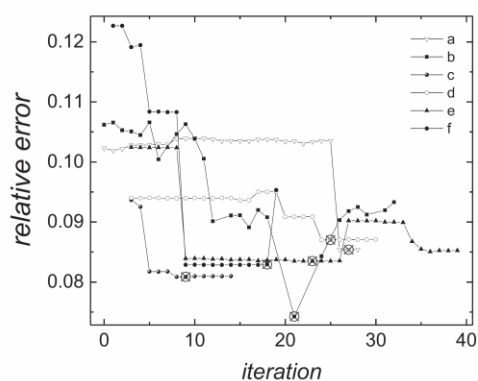
In order to control the fit, different methods for parameter generation are feasible. Either one or multiple parameters can be changed within one step and the parameter change can occur randomly on the full defined parameter range or in dependence of the last parameter used.

In this work a Gaussian density distribution is used to control the degree of change in each step, which makes the parameter change appear like a mutation in an evolutionary algorithm. Therefore, the fitting can be considered an evolutionary algorithm with a population size of 1. The parameter of the standard deviation  $\sigma$  determines the width of a Gaussian density distribution and thereby defines the probability of how drastic the change of a parameter might be.

However, this algorithm cannot rule out the fact that 12 parameters span a huge parameter space. Thus, before the fitting begins, it is crucial to define boundary

conditions to minimize the parameter space (see Table 1). The parameters used are real numbers, which are numerically resolved by computers as 64 bit double values, allowing 16 decimal places (1 bit for the sign, 11 bit for the exponent and 53 bit for the significand.  $53 \cdot \log(2) \approx 15.955$ ), which is much more precise than the kinetic data available. In order to avoid simulations with parameters varying insignificantly, every parameter that is changed not only knows its current value and valid range, but also its significant digits.

In Figure 2 the whole procedure is depicted. Starting with one set of kinetic parameters, the kinetic Monte Carlo simulations (1) are started. As various reaction conditions are simulated, the computational time required differs for each of the four simulations. Whenever one of the simulations is carried out, the resulting plot of VDF concentration vs. time,  $c_{\text{VDF}}(t)$ , and  $MMD(t_{\text{max}})$  data is saved and the data of the virtual molecules is exported to any number of files that is suitable for the processing in the next step (2), where a number of 800 is suitable using ca. 100 CPU cores. The molecules generated are sorted into these files depending on the chain length of the molecules, where a maximum number of molecules is defined for every file, which is decreasing with the chain length (3). Thereby the files contain a decreasing number of polymer molecules



**Figure 4.**  
Fitting progress of Markov Chains a–f. Best matches with experimental results are circled.

**Table 2.**

Rate coefficients for termination of two chain end radicals resulting from the best match of each Markov Chain and the corresponding start value.

Markov Chain	a	b	c	d	e	f
$k_{t,lin-lin}/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$1.58 \cdot 10^{10}$	$5.53 \cdot 10^{10}$	$3.78 \cdot 10^{10}$	$1.31 \cdot 10^{10}$	$9.22 \cdot 10^9$	$2.21 \cdot 10^{10}$
Start value	$1.82 \cdot 10^7$	$9.22 \cdot 10^9$	$1.82 \cdot 10^7$	$7.10 \cdot 10^9$	$3.84 \cdot 10^9$	$1.82 \cdot 10^6$

with increasing chain length, which results in an almost constant number of monomers per file.

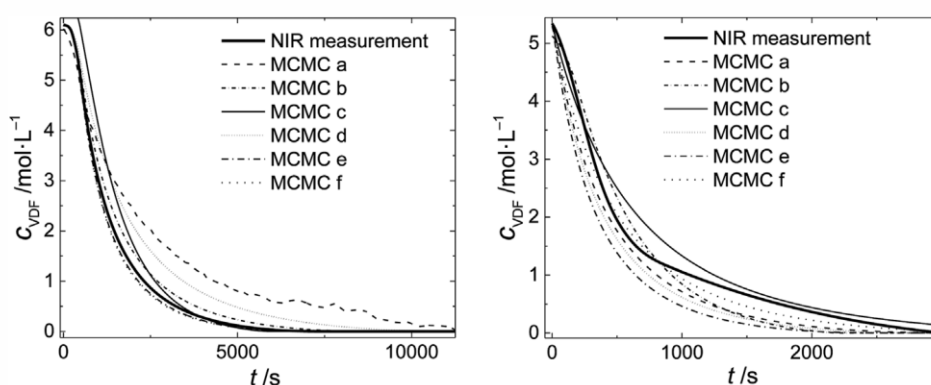
For every file, an OpenLava job is generated and submitted to the job queue. Another job for the post-processing of the generated radii is attached and not executed before all corresponding jobs are finished. This enables a maximum utilization of the hardware, because even if one job needs significantly longer for the processing than the other jobs from the same kMC simulation, there is no waiting time for the previous set of jobs to finish. At (4) all results are available and the results are compared to experimental data. When experimental and simulated plots of  $r_g(\log(M))$  and  $c_{VDF}(t)$  are compared, the squared errors are used to quantify the simulations quality. Comparing the molar mass distribution is more challenging, because the broadness also affects the height of the curve. Therefore, the simulated curve is scaled with factors from 0.1 to 10 in 1000 steps, the sum of squared errors is calculated for each and the best match is

chosen for the final scoring. Besides, experimental NMR data suggests a total number of branches  $n_{branch}$  (SCBs and LCBs), which is also compared with the simulated polymer data. The sums of squared errors from all four measures ( $r_g(\log(M))$ ,  $c_{VDF}(t)$ ,  $w(\log(M))$  and  $n_{branch}$ ) differ by orders of magnitude and are scaled with factors to have similar weights in the evaluation, at the beginning of the parameter estimation.

In step (5), the generated sum is evaluated according to the algorithm described above and the parameter set is either applied or discarded.

## Results

This computation set-up allows for the computation of four Markov Chains, each containing four kMC simulations, in parallel on one of the “big nodes”. Since the memory needed for each simulation is continuously growing, the start of  $4 \times 4$  simulations would end in a memory shortage. When four sets of

**Figure 5.**

Comparison of concentration vs. time plots of different Markov Chains using the example of two experiments. The best matching iteration step from the six Monte Carlo Markov Chains (MCMC) a–f were selected, according to Figure 4.

four kMC simulations are started with a delay, the shortage can be avoided and a total of eight Markov Chains can be run in parallel. In Figure 3, the progression of memory usage on one “big node” is depicted, where different demands at different points in time are visible.

One of the kMC processes typically consumes 100 % of one CPU core, so 8 of 16 cores are working to capacity, the remaining 8 are used to execute the random walk jobs incurring. Every random walk was started at different parameters with different errors accordingly, in Figure 4 the development of 6 Markov Chains is depicted.

All data points depicted are valid solutions, which either decreased the error sum or fulfilled the Hastings criterion. All discarded iteration steps are not part of the Markov Chain and therefore not shown. Markov Chains do not end in one exact minimum as they always might climb out of the minimum. However, with increasing number of iterations the relative error always has a tendency to decrease.

Every Markov Chain is started at a different parameter set. The impact of parameters on the different measures considered and of course total error sum differs strongly. For example the rate of termination of primary radical propagating chains strongly influences the conversion vs. time behavior. Therefore, the  $k_t$  values of all Markov Chains tend to move forward to the same value, or – due to the relatively high volatility – at least to the same region. Due to the strong coupling of  $A_0$  and  $E_A$  listed in Table 2, the resulting rate coefficients for the termination of two chain end radicals  $k_{t,lin-lin}$  at 80°C are compared.

The best overall matches with the experimental data were chosen for presentation, however, which does not necessarily mean that all quantities compared, e.g., MMDs, conformation plots and conversion vs. time plots, match the experimental data similarly well.

In Figure 5 a comparison of concentration vs. time plots is depicted. Although the conversion vs. time plots are in an acceptable state, the fitting and the improvement is still

in progress. Since only 14–40 iterations (see Figure 4) were carried out, it is not surprising that the fit has not yet reached an optimum. Rather than presenting the final results, which would of course require to give a detailed copolymerization model, the purpose of this contribution is to outline the modeling approach. The final results will be published in a forthcoming paper.

## Conclusions

It is shown that a multi parameter fit based on multi scale simulations is manageable even for simulations being highly demanding with respect to resources. The computational resources available were utilized as effectively as possible in terms of CPU and RAM usage. As detailed microstructures are calculated and saved, the kMC simulations are associated with a high demand of RAM. In order to obtain representative results for the radii of gyration in the conformation plots via the random walk approach, a large number of molecules has to be sampled. The task being very demanding with respect to CPU has been accomplished using the batch-queue system OpenLava for distributed computing.

Several Markov Chains are run in parallel in order to keep a high mean memory usage over time. All Markov Chains are moving through the same parameter space, starting from different coordinates. All parameter sets tested have unpredictable memory requirements. Therefore, monitoring of free RAM was established and when required single kMC processes are paused.

It is shown that Markov Chains are a feasible tool to scan a big parameter space. As soon as good accordance of experimental and simulated data is reached, a certain clustering of the resulting parameters is expected.

[1] T. J. Crowley, K. Y. Choi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1419.

[2] J. E. Puskas, S. Shaikh, K. Z. Yao, K. B. McAuley, G. Kaszas, *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 1.

- [3] V. M. Zavala, L. T. Biegler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 7867.
- [4] N. Tefera, G. Weickert, K. R. Westerterp, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 1649.
- [5] A. Zargar, F. J. Schork, *Macromol. React. Eng.* **2009**, 3, 118.
- [6] X. Li, S. Liang, W.-J. Wang, B.-G. Li, Y. Luo, S. Zhu, *Macromol. React. Eng.* **2015**, 9, 409.
- [7] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, W. Wang, G. A. Kalfas, J. R. Richards, C. Bruni, *Macromol. React. Eng.* **2010**, 4, 691.
- [8] M. Wulkow, *Macromol. React. Eng.* **2008**, 2, 461.
- [9] S. Podzimek, T. Vlcek, C. Johann, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81, 1588.
- [10] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 1301.
- [11] M. Drache, G. Drache, *Polymers* **2012**, 4, 1416.
- [12] M. Drache, B. Hosemann, T. Laba, S. Beuermann, *Macromol. Theory Simul.* **2015**, 24, 301.
- [13] D. T. Gillespie, *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 2340.
- [14] B. Hosemann, M. Drache, S. Beuermann, *Macromol. Theory Simul.* DOI: 10.1002/mats.201600067.
- [15] Handbook of Markov Chain Monte Carlo (Eds: S. Brooks, A. Gelman, G. Jones, X.-L. Meng), Chapman & Hall, Boca Raton, **2011**.
- [16] R. Siegmund, M. Drache, S. Beuermann, *J. Fluor. Chem.* **2014**, 159, 48.
- [17] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1087.

## Lebenslauf von Benjamin Hosemann

Geburtsdatum: 12.10.1982

Geburtsort: Göttingen

### Ausbildungsweg

1995 – 2002	Theodor-Heuss-Gymnasium in Göttingen Abschluss: Abitur
2003-2011	Chemiestudium an der Universität Potsdam Abschlussnote: sehr gut, Diplomarbeit: „Einfluss fluorierter Lösungsmittel auf die Zerfallparameter von tert-Butylperoxyestern“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sabine Beuermann
Seit 2012	Promotion am Institut für Technische Chemie an der TU Clausthal zum Thema „Kinetik von Verzweigungsreaktionen in der VDF/HFP Copolymerisation“

### Berufliche Erfahrung

09/2011 - 03/2012	Wissenschaftliche Hilfskraft mit Abschluss Universität Potsdam, Institut für Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. S. Beuermann
04 - 06/2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter UP Transfer am Institut für Chemie der Universität Potsdam, Arbeitsgruppe Prof. Dr. S. Beuermann
seit 06/2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Technische Universität Clausthal, Institut für Technische Chemie

Clausthal-Zellerfeld, 13.03.2017